



**Sandra Rafaela Machado Mendes**

Licenciada em Ciências da Natureza (Biologia e Geologia)

**Estudo da eficiência de adsorção de chumbo  
presente em meio líquido através da  
utilização de carvões obtidos na  
co-pirólise de diferentes resíduos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energia e Bioenergia

**Orientador: Prof. Doutor Nuno Lapa,  
Professor Auxiliar da FCT-UNL**

**Co-orientador: Mestre Maria Bernardo,  
Bolseira de Doutoramento da FCT-UNL**

**Composição do júri:**

**Presidente:** Professora Doutora Benilde Simões Mendes - FCT/UNL

**Arguentes:** Professora Doutora Isabel Fonseca - FCT/UNL

Professora Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando - FCT/UNL

**Vogais:** Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes - FCT/UNL

Mestre Maria Manuel Serrano Bernardo - FCT/UNL



**FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**Março 2013**



**Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através  
da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos**

© Sandra Rafaela Machado Mendes  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



**Para a minha mãe e irmã, por tudo.**



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, pela orientação do presente trabalho, disponibilidade, incentivo e sugestões que contribuíram para a qualidade deste trabalho.

À Co-orientadora, Mestre Maria Bernardo, Bolseira de Doutoramento da FCT-UNL, pelo constante apoio, ajuda, esclarecimentos, paciência e disponibilidade, demonstrada durante todas as fases da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor João Morais, pelos esclarecimentos e ajuda, dados no tratamento estatístico de alguns resultados.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, por me ter possibilitado realizar esta dissertação no DCTB e pelo apoio e disponibilidade manifestados ao longo de todo o mestrado.

À Sr<sup>a</sup>. Rita Braga, técnica do DCTB/FCT/UNL, e à Sr<sup>a</sup>. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do DCTB/FCT/UNL, pelo apoio que deram na realização das análises laboratoriais.

A todos os docentes que leccionaram neste mestrado.

Aos meus pais, avós, irmã e restante família pelo apoio incondicional, incentivo e dedicação demonstrados ao longo de toda a minha vida.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos pelo apoio, incentivo, amizade e compreensão.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.





## RESUMO

A presente dissertação apresenta o estudo da utilização de três carvões oriundos da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e pinho florestal, no processo de adsorção de  $Pb^{2+}$  de meios aquosos.

Os carvões foram caracterizados do ponto de vista físico, químico e ecotoxicológico. Foram também realizados ensaios de lixiviação, no sentido de se avaliar a possível libertação de contaminantes.

Os metais com maior representação nos carvões foram os alcalinos, alcalino-terrosos e o Zn. Na caracterização textural verificou-se que os carvões são predominantemente macroporosos. Segundo os critérios de ecotoxicidade aplicados, os carvões que resultaram da pirólise de misturas de resíduos com pneus foram classificados como ecotóxicos.

Foi realizada a correlação estatística dos parâmetros químicos e ecotoxicológicos, verificando-se que a possível causa de ecotoxicidade se devia aos elevados teores de Zn nos eluatos dos carvões obtidos de misturas com pneus. Estes carvões foram submetidos a uma lavagem com EDTA, registando-se uma diminuição dos níveis de ecotoxicidade nos respectivos eluatos.

No estudo da adsorção de  $Pb^{2+}$  com os três carvões a partir de uma solução aquosa avaliou-se o efeito dos seguintes parâmetros experimentais: pH do meio, concentração inicial de  $Pb^{2+}$ , tempo de contacto e massa do material adsorvente.

O carvão que resultou da pirólise de misturas com resíduos de pneus e plásticos apresentou a maior percentagem de remoção de  $Pb^{2+}$  (98,9%), para as seguintes condições: concentração inicial de  $Pb^{2+}$  de 20 mg L<sup>-1</sup>; pH inicial do meio de 7,0; tempo de contacto de 48 h; razão S/L de 30 g L<sup>-1</sup>.

Foram aplicadas as isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich, e os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, nas suas formas não lineares, aos valores experimentais, observando-se que estes não apresentavam ajustamentos estatisticamente significativos.

Realizou-se um estudo do mecanismo subjacente à adsorção de  $Pb^{2+}$  pelos carvões e concluiu-se que a troca iónica era o fenómeno dominante.

**Palavras-chave:** águas residuais; adsorção; carvões pirolíticos;  $Pb^{2+}$ ; resíduos.



## ABSTRACT

This thesis presents a study of the use of three chars derived from pyrolysis of mixtures of waste, plastics, tires and pine forest, in the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous environments.

It was realized a physical, chemical and ecotoxicological characterization of chars. Were also conducted leaching tests, in order to evaluate the possible release of contaminants. The metals with the highest representation in the chars were alkali, alkaline earth and Zn. In textural characterization, it was found that the chars are predominantly macroporous. According to the ecotoxicity criteria applied, the chars resulting from pyrolysis of mixed waste with tires were classified as ecotoxic.

It was performed a statistical correlation of chemical and ecotoxicological parameters, noticing that the possible cause of ecotoxicity was due to high levels of Zn in eluates from chars obtained from mixtures with tires. These chars were subjected to a washing with EDTA, occurring a decrease of the levels of ecotoxicity in the respective eluates.

In the study of the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  with the three chars from aqueous solutions it was evaluated the effect of the following experimental parameters: initial pH, concentration of  $\text{Pb}^{2+}$ , contact time and the mass of adsorbent material.

The chars that resulted from pyrolysis of blends with tires and plastics showed the highest removal percentage of  $\text{Pb}^{2+}$  (98.9%) to the following conditions: initial concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  of  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; initial pH of 7,0, contact time of 48 h; ratio S/L of  $30 \text{ g L}^{-1}$ .

Were applied the adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich and the kinetic of pseudo-first order and pseudo-second order models, in its nonlinear forms, in the experimental values, noting that these adjustments did not have statistically significant.

A study of the mechanism underlying the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  by chars was carried out and it was concluded that ion exchange was the dominant phenomenon.

**Keywords:** wastewater, adsorption; pyrolytic chars;  $\text{Pb}^{2+}$ ; wastes.



## ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Metais pesados .....	2
1.2.1. Metais pesados na água .....	2
1.2.1.1. O caso particular do Chumbo .....	3
1.2.2. Métodos convencionais para a remoção de metais pesados .....	4
1.3. Adsorção .....	4
1.3.1. Processo de adsorção .....	4
1.3.2. Isotérmicas de adsorção .....	6
1.3.2.1. Isotérmica de Langmuir .....	7
1.3.2.2. Isotérmica de Freundlich .....	8
1.3.3. Modelos cinéticos de adsorção .....	9
1.3.3.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem .....	9
1.3.3.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem .....	9
1.3.4. Materiais adsorventes utilizados na adsorção/remoção de chumbo .....	10
1.4. Dados estatísticos do consumo e produção de plásticos, pneus e pinho .....	12
1.4.1. Resíduos de plástico .....	12
1.4.2. Resíduos de pneus .....	14
1.4.3. Resíduos de pinho .....	16
1.5. Tecnologia de pirólise .....	17
1.5.1. Processo de pirólise .....	18
1.5.1.1. Pirólise de resíduos de plásticos, pneus e pinho .....	19
1.6. Objectivos gerais e específicos da presente dissertação .....	20
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
2.1. Resíduos de plásticos, pneus e pinho .....	23
2.2. Ensaio de pirólise .....	24
2.3. Carvões pirolíticos .....	24
2.4. Composição mineral dos resíduos e dos carvões pirolíticos .....	25
2.5. Análise elementar dos carvões .....	25
2.5.1. Determinação do teor de cinzas dos carvões .....	26
2.6. Caracterização da estrutura porosa – propriedades texturais dos carvões .....	26
2.6.1. Isotérmicas de adsorção-desorção de azoto .....	26
2.6.2. Porosimetria de mercúrio .....	26

2.7. Ensaio de lixiviação .....	26
2.7.1. Caracterização química dos eluatos .....	27
2.7.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos .....	27
2.7.2.1. Metodologia utilizada para avaliar a ecotoxicidade dos eluatos dos carvões .....	28
2.7.2.2. Sistema de classificação de toxicidade (SCT) .....	28
2.7.2.3. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE.....	29
2.8. Tratamento dos carvões com EDTA.....	30
2.8.1. Lavagem com EDTA .....	30
2.8.2. Ensaio de lixiviação aos carvões lavados com EDTA .....	30
2.9. Ensaio de adsorção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ).....	31
2.9.1. Soluções, reagentes e procedimento geral .....	31
2.9.2. Efeito da variação do pH .....	31
2.9.3. Efeito da variação do tempo de contacto – estudo cinético .....	32
2.9.4. Efeito da variação da concentração inicial de chumbo - isotérmicas de adsorção em fase aquosa .....	32
2.9.5. Efeito da variação da massa de adsorvente .....	32
2.9.6. Cálculo das capacidades de adsorção dos carvões.....	33
2.9.6.1. Isotérmicas de adsorção .....	34
2.9.6.2. Cinéticas de adsorção .....	35
2.10. Estudo do mecanismo de adsorção .....	36
2.11. Determinação do limite de detecção do chumbo.....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
3.1. Caracterização físico-química .....	39
3.1.1. Análise elementar e determinação do teor em cinzas.....	39
3.1.2. Caracterização das propriedades texturais dos carvões - Isotérmicas de adsorção-dessorção de $N_2$ e porosimetria de mercúrio.....	40
3.2. Ensaio de lixiviação .....	42
3.2.1. Caracterização química dos eluatos .....	42
3.2.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos .....	44
3.3. Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões .....	45
3.3.1. Classificação dos carvões de acordo com o critério SCT .....	45
3.3.2. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE.....	45
3.3.3. Perspectiva geral sobre a classificação dos carvões .....	46
3.4. Análise da correlação estatística entre os parâmetros químicos e ecotoxicológicos.....	47
3.5. Lavagem dos carvões com EDTA Dissódico.....	50

3.5.1. Caracterização química e ecotoxicológica dos eluatos .....	50
3.5.2. Classificação dos carvões de acordo com o critério (SCT) .....	52
3.5.3. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE .....	52
3.5.4. Perspectiva geral sobre a classificação dos carvões .....	53
3.6. Ensaio de adsorção .....	54
3.6.1. Efeito da variação do pH .....	54
3.6.2. Efeito do tempo de contacto .....	56
3.6.3. Efeito da variação da concentração inicial de chumbo .....	58
3.6.4. Efeito da variação da massa do material adsorvente .....	60
3.6.5. Isotérmicas de adsorção .....	62
3.6.6. Cinéticas de adsorção .....	66
3.7. Estudo do mecanismo de adsorção .....	70
4. CONCLUSÃO .....	71
5. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Processo de adsorção e absorção .....	5
Figura 1.2 - Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC .....	6
Figura 1.3 - Exemplo comparativo de curvas de isotérmicas de adsorção .....	7
Figura 1.4 - Produção mundial de materiais plásticos no ano de 2011.....	13
Figura 1.5 - Gestão de resíduos de plásticos recolhidos na europa após consumo em 2011 .....	13
Figura 1.6 - Gestão de resíduos de plásticos recolhidos em Portugal após consumo 2011 .....	14
Figura 1.7 - Destino dos pneus usados gerados na Europa, no ano de 2010 .....	15
Figura 1.8 - Destino dos pneus usados recolhidos no âmbito do SGPU, no ano de 2011, em Portugal ....	15
Figura 1.9 - Destino dos resíduos florestais das associações florestais, 2007 .....	16
Figura 2.1 - Carvão 1 .....	21
Figura 2.2 - Carvão 2 .....	21
Figura 2.3 - Carvão 3 .....	21
Figura 2.4 - Critério aplicado para avaliar a ecotoxicidade dos carvões de pirólise.....	29
Figura 2.5 - Procedimento experimental para a adsorção de iões de $Pb^{2+}$ , em carvões de pirólise, a partir de uma solução aquosa.....	33
Figura 3.1 - Intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poro – determinação por porosimetria de mercúrio .....	41
Figura 3.2 - Capacidade de adsorção de $Pb^{2+}$ pelos carvões 1, 2, e 3 em função do pH.....	54
Figura 3.3 - Diagrama de especiação do $Pb^{2+}$ em função do pH.....	55
Figura 3.4 - Efeito da variação do tempo de contacto na adsorção de $Pb^{2+}$ nos carvões 1 (a) 2 (b) e 3 (c) .....	56
Figura 3.5 - Efeito da variação da concentração inicial de $Pb^{2+}$ para os carvões 1 (a) 2 (b) e 3 (c) .....	58
Figura 3.6 - Efeito da variação da dose de adsorvente para os carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .....	60
Figura 3.7 - Modelação de Langmuir para a adsorção de $Pb^{2+}$ pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c).....	63
Figura 3.8 - Modelação de Freundlich para a adsorção de $Pb^{2+}$ pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c).....	64
Figura 3.9 - Modelação da cinética de pseudo-primeira ordem para a adsorção de $Pb^{2+}$ pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) .....	67
Figura 3.10 - Modelação da cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de $Pb^{2+}$ pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c), .....	68
Figura 3.11 - Possíveis mecanismos de adsorção de chumbo no carvão 3 .....	70



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Valor limite de emissão (VLE) de chumbo na descarga de águas residuais. ....	3
Tabela 1.2 - Ranking de prioridades de interesse de metais .....	4
Tabela 1.3 - Poder calorífico de vários resíduos florestais .....	17
Tabela 1.4 - Rendimento de carvão de pirólise à escala laboratorial.....	19
Tabela 2.1 - Composição das três misturas de resíduos submetidas a pirólise.....	21
Tabela 2.2 - Análise aproximada e elementar dos resíduos de plásticos, pneus e pinho .....	23
Tabela 2.3 – Conteúdo em metais dos resíduos e dos carvões .....	25
Tabela 3.1 - Teor de cinzas e composição elementar dos carvões 1, 2 e 3 e respectivo teor de cinzas....	39
Tabela 3.2 - Caracterização textural dos carvões.....	40
Tabela 3.3 - Caracterização química dos eluatos .....	42
Tabela 3.4 - Ecotoxicidade dos eluatos para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> , para períodos de exposição de 5, 15 e 30 min .....	44
Tabela 3.5 - Caracterização ecotoxicológica de acordo com o critério (SCT). ....	45
Tabela 3.6 - Caracterização química de acordo com o regulamento francês (CEWME). ....	45
Tabela 3.7 - Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões de acordo com o critério SCT e CEMWE. ....	47
Tabela 3.8 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros químicos e ecotoxicológicos nos eluatos dos carvões 1,2 e 3 .....	49
Tabela 3.9 - Concentração de metais extraídos dos carvões 1 e 3 pela solução de EDTA Dissódico. ....	50
Tabela 3.10 - Determinação do teor em cinzas dos carvões lavados com EDTA.....	51
Tabela 3.11 - Caracterização química e ecotoxicológica dos eluatos dos carvões 1 e 3 após estes terem sido lavados com EDTA.....	51
Tabela 3.12 - Caracterização ecotoxicológica dos eluatos, após lavagem dos carvões com EDTA de acordo com o critério SCT. ....	52
Tabela 3.13 - Caracterização química dos eluatos, após lavagem dos carvões com EDTA de acordo com o regulamento francês CEWME.....	52
Tabela 3.14 - Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões lavados com EDTA, de acordo com o critério SCT e CEMWE .....	53
Tabela 3.15 - Efeito da variação da concentração inicial de chumbo na percentagem de adsorção de $Pb^{2+}$ .....	59
Tabela 3.16 - Efeito da variação da massa de adsorvente na capacidade de adsorção .....	61
Tabela 3.17 - Parâmetros obtidos pela modelação das isotérmicas de adsorção de $Pb^{2+}$ com os modelos de Langmuir e Freundlich .....	62
Tabela 3.18 - Comparação de valores do parâmetro de Langmuir $q_{máx}$ para a adsorção de chumbo.....	66
Tabela 3.19 - Parâmetros cinéticos obtidos, segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a adsorção de iões $Pb^{2+}$ .....	69



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

AEBIOM – Associação Europeia de Biomassa

$b$  – constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ )

B.E.T. - Brunauer-Emmet-Teller

$C_e$  – concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

CEMWE – “Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity”

CI – Carbono Inorgânico

COT – Carbono Orgânico Total

EDTA – Ácido Etilenodiamino Tetra- Acético

EEA – Espectrometria de absorção atômica

ELT – “End-of-Life Tires”

ETRma – “European Tyre & Rubber manufactures association”

EPA – “Environmental Protection Agency”

EU-27 – União Europeia

EUROSTAT – “European Statistics”

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

$K_F$  – constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_f$  - constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_s$  – constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$n$  – expoente de Freundlich (adimensional)

NAFTA – Acordo Norte-Americano de Livre Comércio

PE - Polietileno

PE-AD – Polietileno de alta densidade

PE-BD – Polietileno de baixa densidade

PE-BDL – Polietileno de baixa densidade linear

PET – Politereftalato de etileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PUR - Poliuretano

PVC – Policloreto de vinilo

$q$  – quantidade de íons metálicos de chumbo adsorvidos por uma determinada massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$  – quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{\text{máx}}$  - capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  – quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$R^2$  – Coeficiente de correlação

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SBET - Área específica determinada pelo modelo de B.E.T.

SCT – Sistema de classificação de toxicidade

SGPU – Sistema de gestão de pneus usados

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

UT – Unidades de Toxicidade

VLE – Valor limite de emissão

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento

Um dos problemas mais graves relacionados com a poluição de sistemas hídricos é a sua contaminação com metais pesados. O rápido desenvolvimento de indústrias relacionadas com os sectores da metalurgia, mineração, baterias, fertilizantes, papel, curtumes, galvanoplastia, entre outros, tem sido uma das causas principais para a libertação directa ou indirecta de águas residuais com metais pesados para o ambiente, especialmente em países desenvolvidos [1,2].

Os metais pesados, por não estarem sujeitos a processos de biodegradação, são contaminantes particularmente preocupantes: muitos apresentam toxicidade elevada; são persistentes em diversos compartimentos ambientais; diversos estão sujeitos a bioacumulação, podendo mesmo atingir o homem e causar uma grande variedade de distúrbios e alterações, em função das concentrações que atingem no organismo humano [3,4].

Dos vários metais que podem estar presentes em águas residuais, salienta-se o chumbo, por ser um dos metais mais amplamente utilizado no mundo, ao nível industrial [5].

Como tal, é de grande importância efectuar-se a remoção, com elevada eficiência dos metais pesados presentes em águas residuais, de forma a serem cumpridos os valores limite definidos nas legislações nacionais e europeia, com o objectivo de se minimizar a degradação ambiental e os riscos para a saúde.

Os métodos convencionais utilizados na remoção de metais pesados de efluentes líquidos incluem a precipitação química, a troca iónica, o tratamento electroquímico, a filtração por membranas, a coagulação-floculação-sedimentação ou a coagulação-floculação-flotação [1,6]. No entanto estas tecnologias actualmente disponíveis nem sempre são eficazes, ou são excessivamente dispendiosas e inadequadas, tendo em conta os elevados volumes de águas residuais a tratar [7].

Uma tecnologia comumente utilizada no tratamento de águas residuais domésticas e industriais é a adsorção de metais pesados por carvão activado. Contudo, o seu custo relativamente elevado restringe a sua aplicação [3].

A adsorção de metais pesados por materiais de baixo custo ganhou impulso desde de 1990 [8]. Em particular, a bioadsorção (adsorção por recurso a diferentes tipos de biomassa) tem vindo a ganhar cada vez mais atenção.

Entre os diversos tipos de biomassa estudados encontram-se os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), plantas macroscópicas (algas, gramíneas, plantas aquáticas), subprodutos/resíduos agrícolas ou industriais, resíduos sólidos municipais, entre outros [3,9].

Várias tecnologias e projectos de valorização têm sido implementados, para a conversão de resíduos em produtos gasosos, líquidos ou sólidos com interesse comercial na remoção de metais a partir de efluentes líquidos.

O crescente interesse nestes processos deve-se também a razões económicas e ambientais [10]. Neste contexto, a conversão de resíduos provenientes de várias fontes, em materiais porosos, ambientalmente estáveis, para a aplicação como adsorventes, pode constituir uma alternativa na valorização de resíduos em produtos úteis.

Novas abordagens para a valorização de resíduos através do seu co-processamento têm sido propostas. Alguns autores realizaram estudos de co-pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pinho e pneus e demonstraram as potencialidades desta tecnologia para converter estes resíduos em novos produtos com propriedades combustíveis [11-14]. Estes tipos de resíduos (de biomassa, plásticos e pneus) são gerados em grandes quantidades na Europa e no resto do mundo, não sendo reaproveitados e valorizados na sua totalidade.

Uma vez que há um forte interesse em desenvolver processos inovadores, para se obter novos produtos a partir de misturas de resíduos, nesta dissertação foram utilizados carvões que resultaram da co-pirólise de misturas de plásticos, pneus e pinho para se estudar a viabilidade da sua aplicação como adsorventes de chumbo presente em efluentes líquidos.

## **1.2. Metais pesados**

Entre as muitas substâncias tóxicas que afectam os ecossistemas aquáticos estão os metais pesados. Os metais pesados podem ser divididos em dois grupos [15,16]:

- metais pesados que são requeridos em pequenas quantidades, pelos organismos vivos, (metais essenciais), como cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio, vanádio, estrôncio, e zinco. Níveis excessivos destes metais podem no entanto ser prejudiciais para o organismo.
- metais pesados sem uma determinada função biológica, que, quando estão presentes em diferentes concentrações podem produzir alterações significativas nos ciclos bioquímicos dos seres vivos.

### **1.2.1. Metais pesados na água**

A qualidade da água de superfície, de uma região, é condicionada tanto por processos naturais (quantidade e distribuição das precipitações, erosão do solo, tipo e quantidade do coberto vegetal, entre outros), como por actividades antropogénicas (influência das actividades industriais, agrícolas, urbanas e o aumento da exploração dos recursos hídricos) [17].

O desenvolvimento tecnológico e a rápida industrialização têm sido atribuídos como uma das principais causas para o aumento continuo da libertação de metais pesados no ambiente, constituindo uma ameaça significativa para os diversos compartimentos ambientais e para a saúde pública, devido à sua toxicidade, possível bioacumulação de alguns deles na cadeia alimentar e persistência na natureza [4,6].

Podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos através de diversas actividades industriais, como refinação de minérios, produção e utilização de fertilizantes, produção de



curtumes, produção e utilização de pesticidas, produção de baterias, actividade metalúrgica, utilização de tintas na produção de papel, actividades de galvanoplastia, entre outros [2,3].

Na água os metais pesados podem estar presentes como iões dissolvidos, em complexos orgânicos e inorgânicos e/ou associados a colóides, como espécies iónicas e associados a material particulado suspenso. A concentração dos iões metálicos depende fortemente de processos biológicos, potencial redox, força iónica, pH, e actividades de quelantes orgânicos e inorgânicos [17].

De entre os vários metais pesados, o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o crómio, o cobre, o níquel e o zinco são considerados perigosos devido à sua elevada toxicidade e solubilidade nos ambientes aquáticos [18-20].

#### 1.2.1.1. O caso particular do Chumbo

O chumbo é um elemento metálico que ocorre naturalmente e são encontradas concentrações residuais em todos os ambientes e em todas as formas de vida [21]. Tornou-se o metal mais amplamente espalhado pelos diversos compartimentos ambientais devido à multiplicidade de usos humanos, ao longo da História. Actualmente, é utilizado em diversas aplicações, nomeadamente na indústria de construção, baterias, munições, ligas de fusíveis, soldas, pigmentos, entre outras [5].

As principais fontes de chumbo de origem antropogénica são a mineração, a fundição, a incineração de resíduos, a queima de carvão e a descarga de efluentes aquosos com contaminação de chumbo [5,22].

O chumbo entra no corpo humano por via respiratória, adsorção através da pele e através da ingestão de alimentos e água contaminados [2,23]. Uma vez ingerido é disperso imediatamente pelo corpo, podendo causar danos no sistema nervoso central, sistema reprodutivo, rins, fígado, interrupção da biossíntese da hemoglobina, aumento da pressão arterial, abortos espontâneos e diminuição da capacidade de aprendizagem nas crianças [1,24].

Várias entidades reguladoras estabeleceram limites máximos para a descarga de metais pesados tóxicos em sistemas aquáticos. Os efluentes industriais são especialmente visados por essa legislação e têm que ser tratados previamente à sua descarga.

Na Tabela 1.1 é apresentado o Valor Limite de Emissão do chumbo na descarga de águas residuais de acordo com o, Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto [25].

Tabela 1.1 - Valor limite de emissão (VLE) de chumbo na descarga de águas residuais.

Parâmetro	Expressão do resultado	VLE
Chumbo total	mg L <sup>-1</sup> Pb	1,0

### 1.2.2. Métodos convencionais para a remoção de metais pesados

Devido à implementação progressiva de legislação mais rigorosa para a protecção do ambiente, a recuperação de metais pesados a partir de soluções aquosas industriais tem vindo a receber especial atenção nos últimos anos [26,27].

De acordo com a Directiva nº 2000/60/CE e a subsequente actualização através da Directiva 2008/32/CE [28], todas as massas de água devem ser protegidas e preservadas a fim de melhorar a qualidade da água e garantir a sobrevivência de todas as espécies de organismos aquáticos.

Quando se procede à selecção de metais, com vista à sua remoção ou opções de recuperação através da aplicação de tecnologias apropriadas, as principais considerações tidas em conta são as seguintes: o risco ambiental, a taxa de esgotamento de uma reserva, que é usado como um indicador de um possível incremento futuro do preço do mercado dos metais ou a combinação destes dois factores (Tabela 1.2) [29].

Tabela 1.2 - Ranking de prioridades de interesse de metais [7].

Prioridade	Risco Ambiental	Esgotamento de reservas	Combinação dos factores anteriores
Alta	Cd, Pb, Hg, Cr	Cd, Pb, Hg, Zn	Cd, Pb, Hg, Zn, Cr
Média	Co, Cu, Ni	Co, Cu, Ni	Co, Cu, Ni
Baixa	Al, Fe	Fe	Al, Fe

Os métodos convencionais para a remoção de chumbo e outros metais pesados a partir da água, incluem, precipitação química, troca iónica, tratamento electroquímico, filtração por membranas, coagulação-floculação-flotação e coagulação-floculação-sedimentação [1,6].

No entanto, a aplicação destes processos é por vezes limitada, devido a várias desvantagens, tais como, os elevados custos de investimento e operação, a remoção incompleta de metais, a produção de resíduos tóxicos ou outros produtos residuais que são difíceis de ser removidos o que leva ao aumento dos custos de tratamento [7,30]. Actualmente, a adsorção é reconhecida como um método eficaz e económico para a remoção de metais pesados de águas residuais.

Este processo oferece flexibilidade na concepção e operação e em muitos casos pode produzir efluentes tratados com elevada qualidade. Além disso, por vezes, a adsorção é reversível, podendo os adsorventes ser regenerados por processos de dessorção adequados [1].

## 1.3. Adsorção

### 1.3.1. Processo de adsorção

A adsorção é um processo físico-químico que envolve a transferência de um ou mais solutos (adsorvato) de um fluido (gás ou líquido) para a superfície de um sólido (adsorvente).

Esta interacção soluto/sólido deriva da existência de forças atractivas não compensadas na superfície do sólido (adsorvente) [31,32]. Em contrapartida, a dessorção designa o processo inverso, ou seja a diminuição da quantidade da substância adsorvida [33].

O processo de adsorção é diferente do de absorção, a diferença fundamental é que na adsorção o adsorvato é retido (adsorvido) na camada de interface do material adsorvente, que compreende duas regiões, a camada superficial do adsorvente (muitas vezes chamada simplesmente como a superfície do adsorvente) e o espaço de adsorção em que pode ocorrer o enriquecimento do adsorvato. Na absorção, o adsorvato é retido na estrutura interna do material adsorvente (Figura 1.1) [34].

Outra diferença fundamental é que a absorção pode compreender a fixação de um gás por um sólido ou um líquido, ou a fixação de um líquido por um sólido.

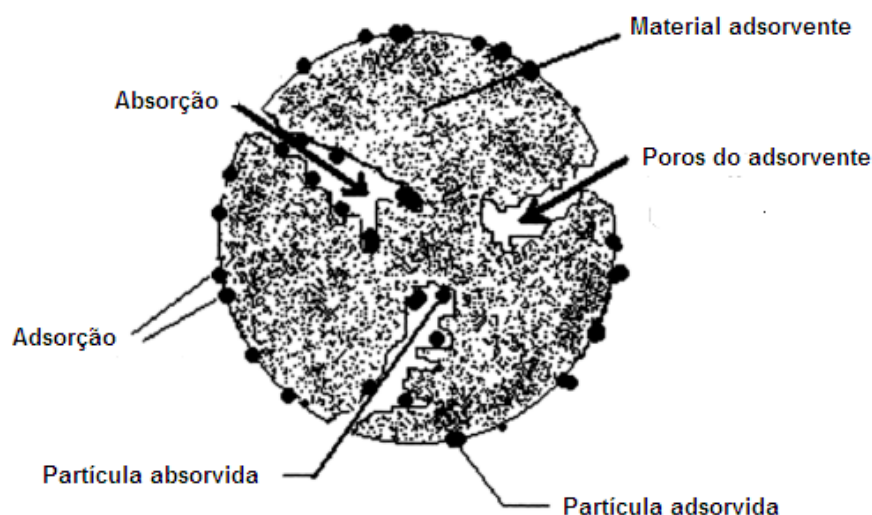


Figura 1.1 - Processo de adsorção e absorção  
(Adaptado de [34]).

Uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, a capacidade de adsorção está directamente relacionada com a superfície total do adsorvente ou seja quanto maior for a superfície, maior será a eficiência de adsorção. É por este motivo que os adsorventes são usualmente sólidos com partículas porosas e elevadas áreas superficiais [31]. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente [33].

Os poros, segundo a IUPAC [35] podem ser classificados de acordo com o tamanho do diâmetro, tal como se indica seguidamente (Figura 1.2);

- Microporos :  $\Phi < 2\text{nm}$
- Mesoporos:  $2 < \Phi < 50\text{ nm}$
- Macroporos:  $\Phi > 50\text{ nm}$

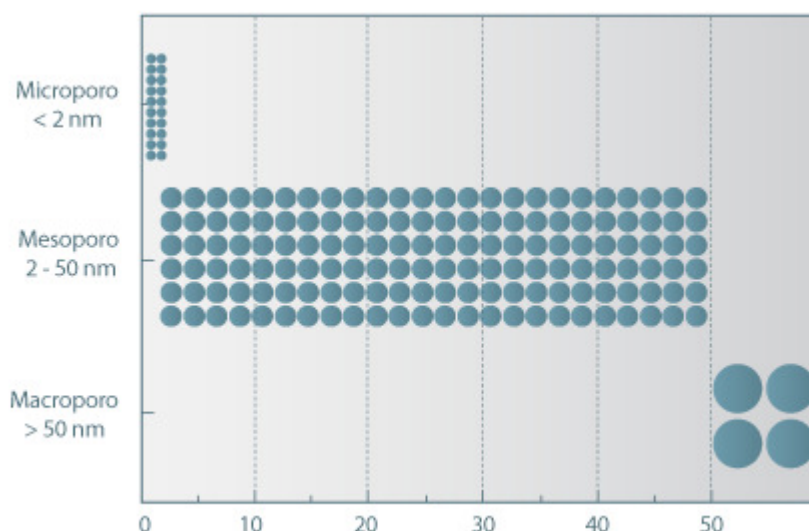


Figura 1.2 - Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC [35].

Consoante a natureza das forças envolvidas no fenómeno de adsorção, pode-se distinguir entre adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) [32,36].

A adsorção física envolve forças intramoleculares relativamente fracas do tipo Van der Waals, podendo-se formar monocamadas ou camadas moleculares sobrepostas (multicamadas de moléculas). Neste caso a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta [32,36].

A adsorção química envolve essencialmente a formação de ligações químicas entre o soluto (adsorvato) e o sólido (adsorvente). Forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta [32,36].

A adsorção é influenciada por factores físico-químicos, tais como, temperatura, natureza do solvente, área superficial do adsorvente, tamanho dos poros do adsorvente, natureza do soluto, pH da solução e tempo de contacto entre adsorvente e adsorvato [37,38].

### 1.3.2. Isotérmicas de adsorção

A informação preliminar sobre o desempenho de um sistema de adsorção resulta de estudos de equilíbrio de adsorção [7]. O procedimento experimental para a realização destes estudos é relativamente simples e consiste em colocar uma determinada quantidade de um adsorvente em contacto com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível. A adsorção ocorre até que seja alcançado o equilíbrio [37].

Deve ser proporcionado o tempo suficiente de contacto, a uma temperatura constante, antes de o equilíbrio de adsorção ser atingido entre o adsorvato retido no adsorvente sólido e a concentração de adsorvato na fase líquida [38,39].

O estado de equilíbrio é caracterizado por uma determinada concentração de soluto no adsorvente (material adsorvido) e uma concentração final associada ao soluto na fase líquida [37].

Uma maneira comum de descrever este processo é representar graficamente a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$  em  $\text{mg g}^{-1}$ ) em função da concentração de equilíbrio de adsorvato ( $C_e$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ) em solução. Uma expressão deste tipo é denominada de isotérmica de adsorção, (Figura 1.3) [40]. As isotérmicas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre os mecanismos de adsorção, bem como o grau de afinidade dos adsorventes [41].

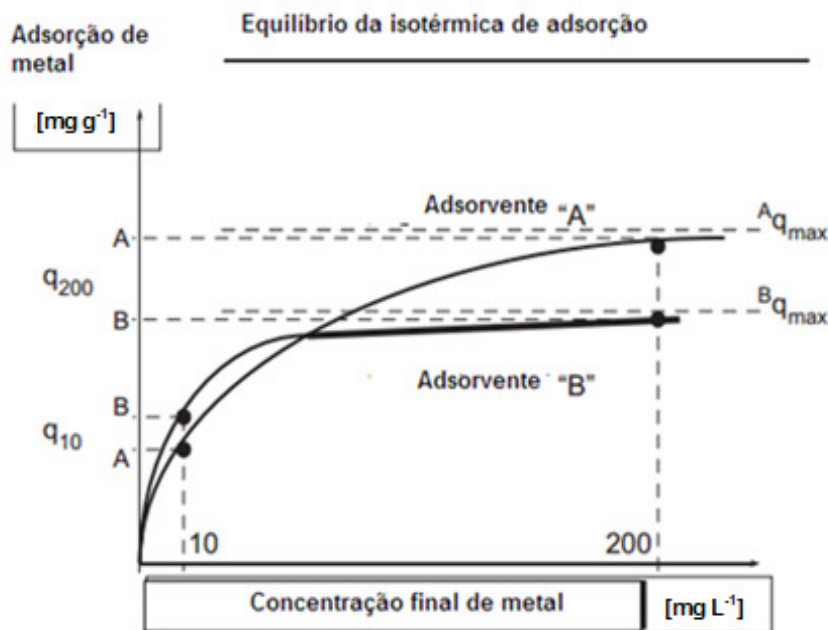


Figura 1.3 - Exemplo comparativo de curvas de isotérmicas de adsorção: o adsorvente B tem melhor desempenho (maior valor de  $q_{10}$ ) do que o adsorvente A em concentrações de equilíbrio mais baixas (Adaptado de [38]).

Os modelos matemáticos das principais isotérmicas utilizadas em sistemas líquido-sólido são as isotérmicas de Langmuir e Freundlich [19].

#### 1.3.2.1. Isotérmica de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotérmicas de adsorção, para superfícies planas e homogêneas [42].

Na sua formulação, este modelo assume as seguintes considerações teóricas: [32,37].

- a adsorção ocorre em monocamada, num número finito de sítios activos, distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente.
- cada centro activo da superfície só pode acomodar uma única entidade adsorvida.

- a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na vizinhança.

A forma linear e não linear da equação de Langmuir refere-se às equações 1.1 e 1.2 respectivamente [22,41]:

**Forma linear**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

**Forma não linear**

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Onde:

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{m\acute{a}x}$  - capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  - concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$b$  - constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ )

**1.3.2.2. Isotérmica de Freundlich**

Este modelo empírico descreve a adsorção não-ideal e reversível, e não restrita à formação de monocamada [41].

A forma linear e não linear da equação de Langmuir refere-se às equações 1.3 e 1.4, respectivamente [22,41,43]:

**Forma linear**

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 1.3})$$

**Forma não linear**

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Onde:

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  - concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_F$  - constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$n$  - expoente de Freundlich (adimensional)

### 1.3.3. Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos podem ser úteis para entender os mecanismos de adsorção de metais e avaliar o desempenho dos adsorventes [44]. Entre os principais e mais usados temos o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

#### 1.3.3.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Em 1898 Lagergren propôs uma equação de pseudo-primeira ordem da velocidade para descrever o processo de adsorção em sistemas de fase líquido – sólido. Esta equação é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas [45-47].

O modelo linear de primeira ordem pode ser expresso pela equação 1.5:

$$\frac{dq}{dt} = K_f \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Onde:

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_f$  - constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  - tempo de contacto (min)

A integração da equação 1.5 com as condições iniciais  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t= q_e$  para  $t=t$ , permite obter a equação 1.6:

$$\ln \left( \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = k_f \cdot t \quad (\text{Eq. 1.6})$$

A equação 1.6 pode ser rearranjada na forma não linear tal como é apresentada na equação 1.7:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-K_f \cdot t)] \quad (\text{Eq. 1.7})$$

#### 1.3.3.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser expresso através da equação 1.8 [45,48].

$$\frac{dq}{dt} = K_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Onde.

$K_s$  - constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$  – tempo de contacto (min)

Integrando a equação 1.8, com as condições iniciais  $q_i=0$  para  $t=0$  e  $q_t= q_t$  para  $t=t$ , o modelo cinético de pseudo-segunda ordem linear é dado pela equação 1.9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_s \cdot q_e^2)} + \left( \frac{1}{q_e} \right) \cdot t \quad (\text{Eq. 1.9})$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem na sua forma não-linear é dado pela equação 1.10:

$$q_t = \frac{K_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_s \cdot t} \quad (\text{Eq. 1.10})$$

#### 1.3.4. Materiais adsorventes utilizados na adsorção/remoção de chumbo

Nos últimos anos, a adsorção tornou-se um dos tratamentos alternativos para a remoção de metais pesados de meios aquosos. O carvão activado comercial tem sido o adsorvente mais utilizado para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais. A sua utilização deve-se sobretudo às suas propriedades, como por exemplo grande área superficial, elevada porosidade e elevada reactividade da superfície [1,9]. Contudo, o elevado custo do carvão activado e a sua perda durante a regeneração restringe a sua aplicação [3].

Devido a isto, várias pesquisas têm sido realizadas, visando a produção de materiais adsorventes de baixo custo, isto é, materiais que exigem pouco processamento, abundantes na natureza ou ainda subprodutos ou resíduos de actividades industriais ou agrícolas [8,22].

Alguns dos adsorventes alternativos investigados para a remoção de chumbo são, por exemplo, diferentes resíduos agrícolas como, palha de arroz, casca de soja, bagaço de cana, cascas de amendoim e cascas de noz, serrim de *Pinus sylvestries*, [3,49] algas, fungos, leveduras, biomassa morta [8,49], resíduos municipais e industriais, como cinzas, resíduos da indústria de aço, fertilizantes, papel entre outros [9].

A utilização de carvão pirolítico, subproduto obtido durante a produção de bio-óleo de pirólise, para fins de adsorção, é outra alternativa bastante interessante, uma vez que as propriedades de adsorção dos carvões de pirólise, obtidos a partir de diferentes matérias-primas, são bem conhecidas [22,50,51].



As propriedades de adsorção de carvões resultantes da pirólise de pneus e pinho têm sido relatadas em vários estudos.

O carvão pirolítico é um dos produtos mais importantes da pirólise de pneus e isto deve-se sobretudo à composição dos mesmos [51]. Os pneus de borracha são uma mistura de diferentes elastómeros, tais como borracha natural, borracha de butadieno, borracha de butadieno-estireno, além de outros aditivos, como negro de fumo, enxofre e óxido de zinco [52,53].

O subproduto sólido da pirólise representa cerca de 30-40% da massa do pneu original e é maioritariamente constituído pelo negro de fumo, o que significa que encontrar uma aplicação comercial para o produto é de grande interesse [54]. Este adsorvente carbonáceo é bastante semelhante ao carvão activado [55]. A única diferença aparente é que o negro de fumo tem uma área de superfície interna muito menor [56].

O subproduto carbonáceo resultante do processo de pirólise pode ser utilizado como tal [51], ser parcialmente gaseificado para desenvolver a sua área de superfície e porosidade, ou ser sujeito a tratamentos químicos para modificar a natureza química da sua superfície, aumentando deste modo o desempenho de adsorção [57-59].

Vários estudos têm demonstrado a aplicação bem-sucedida destes carvões para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos [56]. Foram obtidos resultados favoráveis para a remoção de contaminantes orgânicos como naftaleno e tolueno [60], benzeno [61], compostos fenólicos [51,56,60,62], corantes [51,52,62,63] e pesticidas [64]. Foram também obtidos resultados promissores para a remoção de metais pesados como níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) [65], chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) [51,56,58,65,66], crómio ( $\text{Cr}^{6+}$ ) [67], cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) [51,68], cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) [69] e mercúrio (Hg), [56,60,70].

Os materiais lenhocelulósicos exibem também capacidades interessantes como adsorventes de poluentes [71]. Tem sido dada uma importância crescente à pirólise de biomassa para combustíveis líquidos e gasosos, e como tal prevê-se que venham a ser produzidas, no futuro, grandes quantidades de bioacarvões [22].

A decomposição térmica da matriz da biomassa origina a formação de carvões com uma estrutura de superfície complexa, com bastantes grupos funcionais e muito porosa. Considerando estas características, é potencialmente viável utilizar biocarvões como adsorventes, nomeadamente os que resultam do processo de pirólise de pinho.

O pinho, como se verá mais adiante corresponde a um grupo de espécies de árvores muito abundante nas florestas de Portugal e da Europa, havendo deste modo uma grande disponibilidade de resíduos desta matéria-prima, a um custo baixo.

Têm sido relatados alguns estudos que demonstram a eficiência dos resíduos de pinho para o processo de bioadsorção, nomeadamente na remoção de contaminantes polares e apolares, [72,73] e metais pesados, como o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) [71], o mercúrio (Hg) [70], o arsénio ( $\text{As}^{3+}$ ) [22], o cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) [22] e o chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) [22].

Para o carvão resultante da pirólise de plásticos não foram encontrados estudos das propriedades de adsorção. Mas como será referido mais adiante, os rendimentos obtidos neste processo são geralmente baixos e os carvões obtidos têm propriedades mais semelhantes ao coque.

No que diz respeito à caracterização das propriedades de adsorção de carvões resultantes da co-pirólise com misturas de resíduos de plásticos, pneus e pinho, tanto quanto é do conhecimento da autora da presente dissertação, apenas foi realizado um estudo por Bernado et al. [74].

São inexistentes na literatura mais referências de estudos acerca das propriedades de adsorção de carvões resultantes da pirólise de misturas de resíduos e biomassa, em particular para o metal pesado chumbo, o que demonstra e realça a inovação do presente estudo.

#### **1.4. Dados estatísticos do consumo e produção de plásticos, pneus e pinho**

Nos últimos anos, as actividades antropogénicas têm contribuído para o aumento considerável do fluxo de resíduos, de plásticos, pneus e biomassa. As principais alternativas de gestão destes resíduos são a deposição em aterro ou a valorização energética, sobretudo por combustão.

Estas opções de valorização e deposição não são do ponto de vista ambiental as melhores soluções, porque têm como consequência a emissão de gases tóxicos, gases com efeito de estufa, formação de lixiviados tóxicos, entre outros impactes ambientais.

Além disso, é completamente desperdiçado o conteúdo orgânico destes resíduos que poderia ser valorizado em diversas aplicações [11,75].

##### **1.4.1. Resíduos de plástico**

Os materiais poliméricos desempenham actualmente um papel importante em quase todos os aspectos da vida moderna. A sua aplicação é muito vasta, sendo utilizados em diversas áreas, nomeadamente na construção civil, indústria de automóveis, medicina, equipamentos eléctricos e electrónicos, embalagens, agricultura, desporto, lazer, entre outras. O sector com maior procura, em 2011, foi o das embalagens, com mais de 39% da procura global (estando de acordo com os dados de anos antecedentes) [76].

A indústria de plásticos tem crescido de forma significativa ao nível mundial. Tem-se verificado desde 1950 um aumento na sua produção de cerca de 9% por ano. Em 2011, a produção global de plásticos foi de cerca de 280 milhões de toneladas e o maior contributo foi dado pela China, com 23% seguida da Europa com 21% e USA, Canada e México (NAFTA - Acordo Norte-Americano de Livre Comércio), com 20% (Figura 1.4).

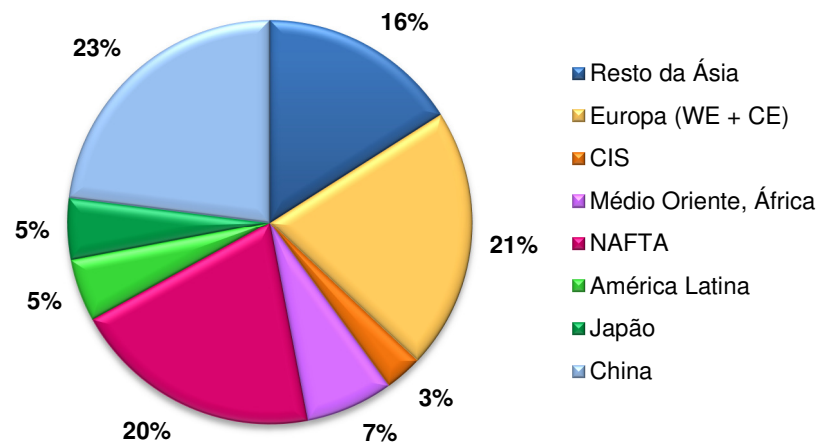


Figura 1.4 - Produção mundial de materiais plásticos no ano de 2011  
(Adaptado de [76]).

Os seis grandes tipos de plásticos que se destacam, em termos da sua quota de mercado, são o polietileno, incluindo o de baixa densidade (PE-BD), o de baixa densidade linear (PE-BDL) e o de alta densidade (PE-AD), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC), o poliestireno (sólido PS e expansível PS), o politereftalato de etileno (PET) e o poliuretano (PUR). Estes plásticos, em conjunto perfazem cerca de 80% do total da procura de plásticos na Europa, sendo o polietileno o que regista uma maior participação no mercado com 29% [76].

O total de resíduos de plásticos recolhidos na Europa, após consumo, em 2011, atingiu o valor de 25,1 milhões de toneladas, dos quais 10,3 milhões de toneladas (41%) foram depositados em aterro e 14,9 milhões de toneladas (59%) foram recuperados (Figura 1.5). A recuperação dos resíduos inclui vários processos como incineração com recuperação de energia, reciclagem física dos materiais e reciclagem química dos materiais (incluindo processos como gaseificação, liquefacção directa ou indirecta e pirólise).

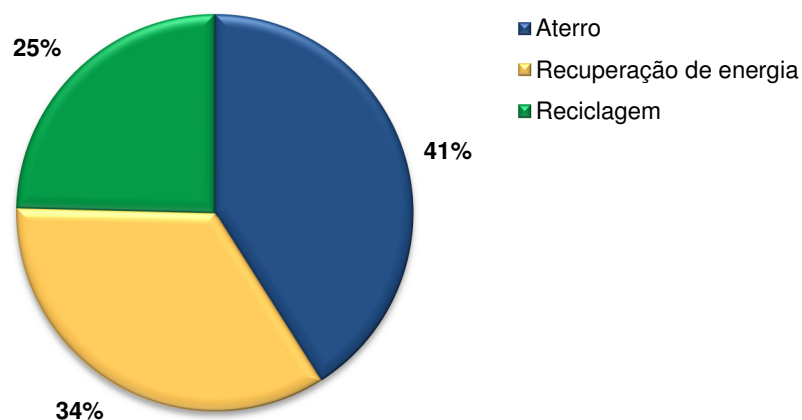


Figura 1.5 - Gestão de resíduos de plásticos recolhidos na europa após consumo em 2011  
(Adaptado de [76]).

Para Portugal, os dados relativos a 2011 mostram que cerca de 42% de resíduos plásticos foram depositados em aterro, 37% foram recuperados e 21% reciclados (Figura 1.6) [76]. Segundo os dados estatísticos da associação portuguesa de plásticos, em 2009 os polímeros de propileno, etileno e estireno foram os mais consumidos [77].

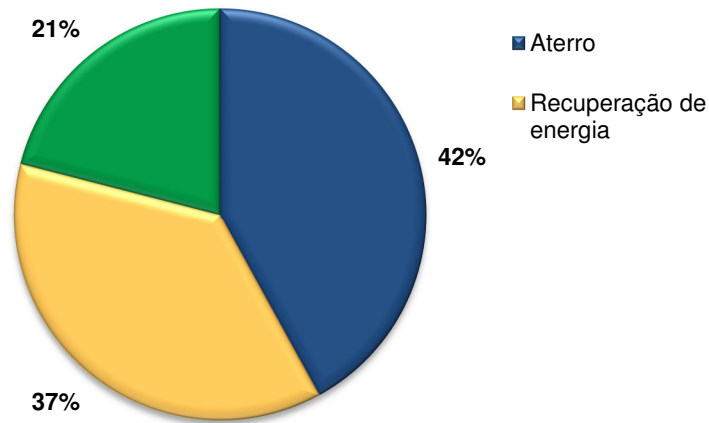


Figura 1.6 - Gestão de resíduos de plásticos recolhidos em Portugal após consumo 2011 (Adaptado de [76]).

Apesar das taxas de reciclagem terem aumentado em relação a anos anteriores, a recuperação de energia através de combustão controlada (incineração) e a deposição em aterro, são ainda as opções predominantes para o tratamento dos resíduos de plásticos.

Os plásticos são compostos principalmente por carbono e hidrogénio e têm um elevado poder calorífico muito próximo dos óleos de combustíveis [78]. Dadas as características destes resíduos uma opção para a sua gestão sustentável é através da reciclagem química [79]. A pirólise, neste contexto, poderá ser uma alternativa para a valorização destes resíduos.

#### 1.4.2. Resíduos de pneus

A nível mundial são vendidos, anualmente, cerca de 1,5 biliões de pneus e posteriormente muitos acabam por integrar a categoria de pneus em fim de vida. Na Europa, cerca de 3,3 milhões de toneladas de pneus usados são gerados por ano [80].

Em Portugal, segundo os dados disponibilizados pela Valorpneu (entidade gestora de pneus usados), foram recolhidos, em 2011 cerca de 90.373 toneladas de pneus usados [81]. Os pneus em fim de vida entram num sistema de gestão de resíduos, que se baseia na reciclagem de um material, recuperação de energia e deposição em aterro.

Como resultado, de acordo com os dados disponibilizados pela “European Tyre & Rubber manufactures association” (ETRma) na Europa, (EU-27), em 2010, apenas 4% dos pneus usados foram depositados em aterros ou tiveram rotas de recuperação desconhecidas,

enquanto que a reciclagem, a recuperação, a reutilização e a recauchutagem contribuíram com um valor substancial de 96% para a recuperação dos pneus em fim de vida (Figura 1.7) [82].

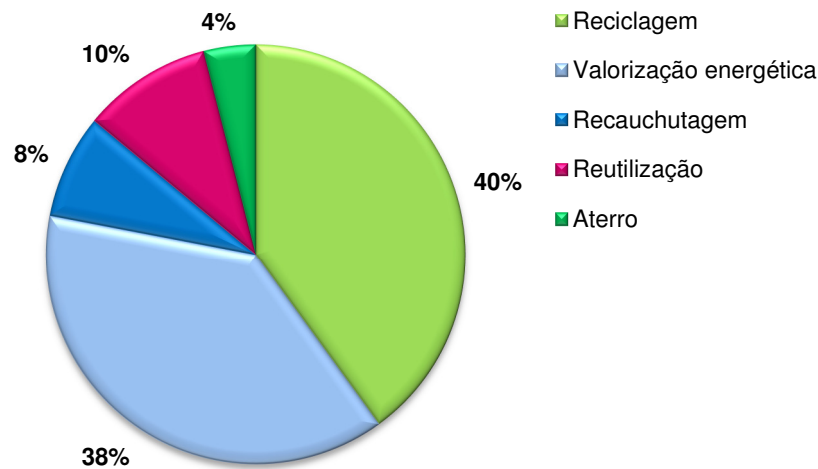


Figura 1.7 - Destino dos pneus usados gerados na Europa, no ano de 2010 (Adaptado de [82]).

Em Portugal, os dados da Valorpneu para 2011 indicam que todos os pneus usados foram recuperados. As rotas de recuperação incluíram a reciclagem, com 47595 t (52,7%), a valorização energética, 25144 t (27,8%), a recauchutagem, com 17071 t (18,9%), e a reutilização com 563 t (0,6%) (Figura 1.8) [81].

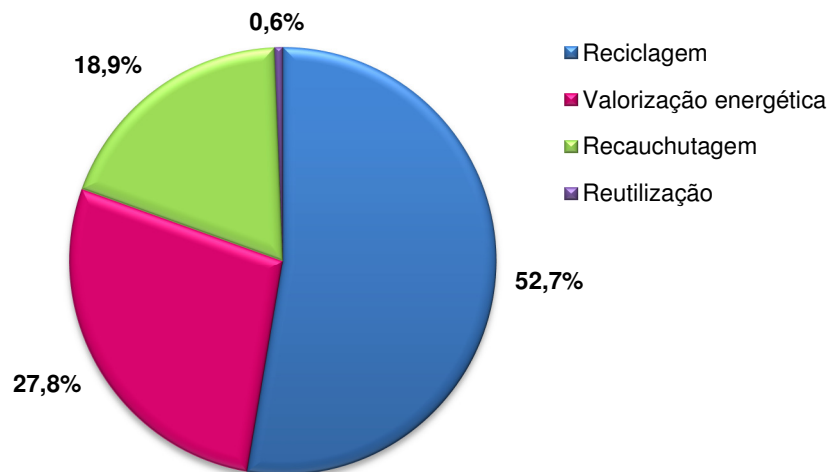


Figura 1.8 - Destino dos pneus usados recolhidos no âmbito do SGPU, no ano de 2011, em Portugal [81].

Algumas das características vantajosas que os pneus apresentam, como seja um elevado poder calorífico (semelhante ao do carvão) e menores emissões de metais pesados comparativamente ao carvão mineral, torna-os do ponto de vista das tecnologias de tratamento termoquímico, como uma matéria-prima muito interessante para o processo de pirólise [83].

### 1.4.3. Resíduos de pinho

Nos últimos anos tem havido uma tendência em vários países para a recolha de resíduos de biomassa florestal [84]. Os resíduos que se produzem no curso da utilização da floresta e da madeira são consideráveis e muito diversificados e podem classificar-se, segundo a sua origem, em resíduos primários e secundários. Os resíduos primários incluem resíduos de corte e transformação da madeira, sobras de cultivo e colheita, (p.ex. galhos, ramos, materiais de desbaste), os resíduos secundários são os resultantes do processamento industrial (p.ex. casca, serragem, licor negro) [85].

Em 2010, as florestas e outros terrenos arborizados na União Europeia (UE-27) cobriam aproximadamente 178 milhões de hectares (cerca de 40% da sua área), dos quais. 130 milhões de hectares, estavam disponíveis para o fornecimento de madeira [86]. É típica a existência de florestas mistas sendo o pinheiro umas das árvores predominantes, [87]. Em Portugal, a floresta ocupa 3 458 557 hectares ou seja cerca de 39% do território continental de acordo com o último inventário florestal nacional – 5º inventário [88].

No entanto, a área florestal tem potencial para crescer, se se considerar o facto de existirem ainda cerca de 1,5 milhões de hectares por arborizar [89]. Relativamente à distribuição das áreas dos povoamentos florestais, por espécie, destaca-se o pinheiro bravo como sendo a espécie mais representativa (32%) seguindo-se o eucalipto (23%) e o sobreiro (23%), ocupando no seu conjunto cerca de 74% da área da floresta portuguesa [88].

Dados da Associação Europeia de Biomassa (AEBIOM) mostram que, no ano de 2008, na EU-27, quase 25 milhões de toneladas de resíduos de madeira foram tratados. Para o mesmo ano, em Portugal, esse valor foi cerca de 981 toneladas. Em Portugal, de acordo com um estudo realizado em 2007 [90] os resíduos florestais das associações florestais tiveram os destinos apresentados na Figura 1.9:

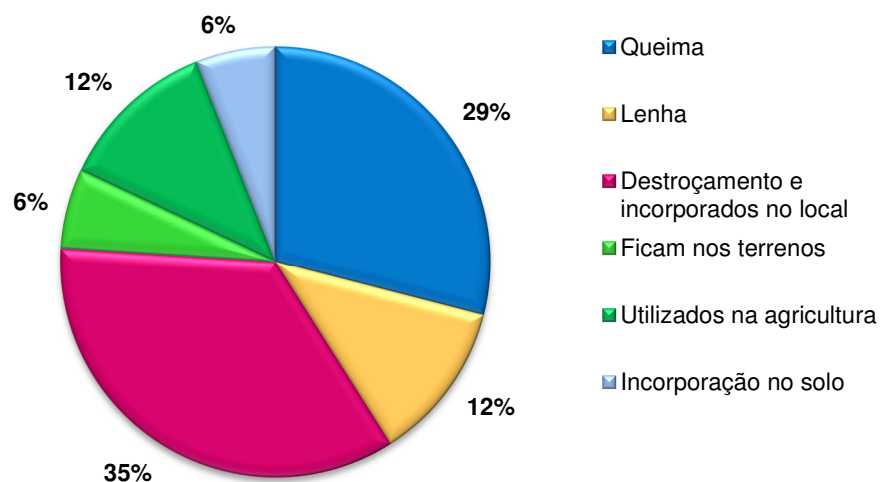


Figura 1.9 - Destino dos resíduos florestais das associações florestais, 2007 [90].

Tanto quanto é do conhecimento da autora da presente dissertação, não existem dados estatísticos oficiais acerca da produção de resíduos de pinho para a UE e Portugal. No entanto, já foram realizados alguns estudos com estimativas para a produção média anual de biomassa residual de pinho dos quais se enumeram, os seguintes:

- estimativa, para o ano de 1985, de 1220000 t/ano [91];
- estimativa, para o ano de 2007, de 619650 t/ano [92];
- estimativa, para o ano de 2010, de 1560000 t/ano [93].

A partir destes valores pode-se concluir que anualmente poderão estar disponíveis quantidades consideráveis, de resíduos de pinho, num montante que poderá rondar 1 milhão de toneladas.

Dado que o pinheiro é uma das árvores predominantes em Portugal e, como tal, uma das principais fontes de resíduos florestais (ramos, bichas e lenhas resultantes da exploração florestal), este recurso endógeno poderá contribuir para o potencial aproveitamento e valorização dos resíduos florestais, assim como para o aproveitamento energético, uma vez que estes resíduos apresentam um elevado poder calorífico (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 - Poder calorífico de vários resíduos florestais [94].

Nome Comum	Poder calorífico ( KJ Kg <sup>-1</sup> )
Pinheiro Bravo	21 500

Adicionalmente ao interesse económico da exploração destes resíduos, outro factor que beneficia do seu aproveitamento é a diminuição da sua acumulação nas florestas e consequente minimização do risco de incêndios.

### 1.5. Tecnologia de pirólise

Apesar do esforço que tem sido feito nos últimos anos para promover a reciclagem como uma alternativa viável para a valorização de resíduos, no futuro será inevitável intensificar esta medida devido ao aumento da pressão pública e política para legislações mais estritas, como a:

- Directiva relativa à deposição de resíduos em aterro (DIRECTIVA 1999/31/CE) [95] destina-se a prevenir ou reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente resultantes da deposição de resíduos em aterro.
- Directiva relativa à incineração de resíduos (DIRECTIVA 2000/76/CE) [96] estabelece medidas destinadas a prevenir ou reduzir a poluição do ar, da água e do solo causada pela incineração e a co-incineração de resíduos.
- Directiva relativa aos resíduos (DIRECTIVA 2008/98/CE) [97] estabelece os conceitos básicos e definições relacionadas com a gestão dos resíduos e princípio de gestão de resíduos tais como o “princípio do poluidor pagador” ou “hierarquia de gestão de resíduos”. Estabelece

conceitos que visam controlar todo o ciclo de vida do resíduo, desde a produção até à eliminação, com destaque para a valorização e reciclagem.

Um das tecnologias que pode ser referida como reciclagem avançada é a pirólise e, por conseguinte, pode ser uma alternativa para a conversão do potencial energético e do valor químico destas matérias-primas noutros produtos valiosos, assim como para o cumprimento das metas propostas pela UE na gestão de resíduos. Vários autores estudaram a pirólise de plásticos [98-100], pneus [51,75,101] e pinho [102-104] e demonstraram as potencialidades desta tecnologia para processar estes resíduos.

### **1.5.1. Processo de pirólise**

A pirólise é um processo endotérmico, que consiste na decomposição térmica de materiais orgânicos, a temperaturas elevadas, na ausência de oxigénio ou numa atmosfera limitada em oxigénio [105,106].

Neste processo podem ser obtidos compostos gasosos, líquidos e sólidos. A decomposição térmica dos materiais orgânicos origina a libertação de vapor e a formação de uma fase residual sólida designada por carvão. Durante o arrefecimento do vapor de pirólise, os compostos polares e de elevado peso molecular condensam como líquido (óleo), enquanto que os compostos voláteis de baixo peso molecular permanecem na fase gasosa (gás de síntese) [107].

O processo de pirólise pode ser classificado como lento, intermédio e rápido [108]. A quantidade relativa de cada produto depende das condições de operação tais como, o tipo de resíduo, a presença de catalisadores, a temperatura e a pressão no reactor de pirólise e o tempo de residência [109,110].

Temperaturas mais baixas e tempos de residência do vapor muito longos, favorecem a produção de carvão; temperaturas elevadas e tempos de residência longos, favorecem a fase gasosa; temperaturas moderadas e tempos de residência do vapor baixos, favorecem a produção de líquidos [111].

A fracção líquida (óleo) tem propriedades e composição semelhantes à dos combustíveis derivados do petróleo e pode ser usada como matéria-prima para a indústria petroquímica, directamente como combustível ou ser posteriormente melhorada e convertida em combustíveis secundários, com um valor acrescentado maior [112,113].

Os gases gerados podem ser utilizados como combustível para abastecer as necessidades de energia do processo de pirólise ou para fins de combustão industrial [53,113].

O subproduto sólido pode ser utilizado como combustível sólido [75,114], como negro de fumo [75,112], em aplicações catalíticas [115,116], na remediação de solos [117,118], como agente redutor em processos metalúrgicos [119,120], ou alternativamente ser melhorado para carvão activado [74,112,121-124].



### 1.5.1.1. Pirólise de resíduos de plásticos, pneus e pinho

Os resíduos de plásticos, pneus e pinho são matérias-primas interessantes para o processo de pirólise devido ao seu potencial energético, composição química (principalmente de carbono e hidrogénio) e alto teor em matéria volátil. No campo da investigação tem-se demonstrado um maior interesse pelas fracções líquida e gasosa. Ao invés, o carvão, que é também um subproduto atractivo, tem recebido menos atenção [71].

Como mencionado anteriormente, as condições de operação no processo de pirólise influenciam o rendimento e a composição das fracções líquida, sólida e gasosa. Relativamente à fracção sólida, objecto de estudo deste trabalho, são apresentados na Tabela 1.4 alguns resultados obtidos para a pirólise (não catalítica) individual de resíduos de plásticos, pneus e pinho, em trabalhos realizados à escala laboratorial, com diferentes condições experimentais. Na pirólise de misturas de plásticos, os rendimentos de carvão obtidos são geralmente baixos, enquanto que na pirólise de resíduos de pneus e pinho o rendimento do sólido é muito variável, de acordo com as condições de operação.

Tabela 1.4 - Rendimento de carvão de pirólise à escala laboratorial.

Resíduo	Tipo de reactor	Temp. (°C)	Fluxo de gás	Tempo de residência	Rendimento em carvão (m/m)	Referência bibliográfica
<b>Plásticos</b>	Autoclave	500	N <sub>2</sub>	30 min	3,0	[55]
<b>Plásticos</b> (PE,PP,PS, PVC)	Leito fluidizado	700	N <sub>2</sub>	80 min	2,0	[125]
<b>Plásticos</b> (LDPE,HDPE, PP, PS, PVC, PET)	Leito fluidizado	500-700	N <sub>2</sub>	53 s	0 – 2,82	[126]
<b>Plásticos</b> (HDPE, PP, PS, PVC,PET)	Reactor batch	500	N <sub>2</sub>	60 min	34,6	[127]
<b>Plásticos</b> (HDPE, PP, PS, PVC, PET)	Autoclave	500	N <sub>2</sub>	30 min	3,1	[128]
<b>Plásticos</b> (PE, PP,PS)	Autoclave	400	N <sub>2</sub>	30 min	~5	[129]
<b>Pneus</b>	Leito fixo	400-700	-	1-1.5 min	51,3- 64,0	[130]
<b>Pneus</b>	—	400-700	N <sub>2</sub>	-	41,5-61,5	[131]
<b>Pneus</b>	Autoclave	300-700	-	30 min	43,7-87,6	[132]
<b>Pneus</b>	Leito fixo	400-460	-	-	31,5-51,0	[133]
<b>Pneus</b>	Leito fixo	350-700	N <sub>2</sub>	-	36,7-81,5	[134]
<b>Pinho</b>	Leito fluidizado	300-500	-	2 s	14,4 – 60,7	[135]
<b>Pinho</b>	Reactor Auger	773-1073	-	1.5-5 min	19,0-26	[136]
<b>Pinho</b>	-	400	-	8 h	36,4	[108]
<b>Pinho</b>	Leito fluidizado	400	N <sub>2</sub>	-	21,4	[102]
<b>Pinho</b>	Leito fluidizado	400-600	N <sub>2</sub>	-	7 - 20	[137]

Tem sido realizada também investigação com misturas de resíduos, para estudar o efeito das condições experimentais, sobre o rendimento de produtos e a sua composição.

Para a co-pirólise de plásticos e biomassa de pinho foi observado em alguns estudos que o rendimento de carvão pode variar entre 12-23% (m/m), ocorrendo um aumento quase linear da fracção sólida e gasosa com a percentagem de pinho [12-14]. A co-pirólise destes resíduos pode levar à formação de carvão com elevado poder calorífico e baixo conteúdo em cinzas e enxofre, tornando-os atractivos para serem utilizados como combustível sólido ou matéria-prima para a produção de carvão activado [13].

Num estudo realizado por Miranda [138], na co-pirólise de plásticos e pneus, observou-se que um aumento do teor de resíduos de borracha de pneus na mistura conduz a uma diminuição simultânea da fracção líquida e gasosa. O rendimento de carvão variou entre 26 a 45% (m/m) com o aumento do teor de pneus na mistura (entre 30-70%).

Paradela et al. [11] realizou um estudo com a co-pirólise de plásticos, pneus e pinho, com o objectivo de estudar condições experimentais para maximizar os rendimentos de líquidos. Foram obtidos rendimentos de carvão entre 0-30% (m/m) com a diminuição do teor de plásticos na mistura (entre 100% para 20% (m/m)).

## **1.6. Objectivos gerais e específicos da presente dissertação**

A presente dissertação tem como objectivo geral avaliar a aplicação, viabilidade e limitações da utilização de carvões oriundos da co-pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e pinho florestal, no processo de adsorção de chumbo de meios aquosos.

O trabalho foi realizado no âmbito da tese de doutoramento que se encontra em curso, da Mestre Maria Bernardo, resultando daqui dois artigos que estão em fase de submissão.

Os objectivos específicos da presente dissertação foram os seguintes:

- Realizar uma caracterização físico-química dos carvões obtidos no processo de pirólise.
- Realizar uma caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos carvões obtidos no processo de pirólise.
- Avaliar os efeitos do pH do meio aquoso, do tempo de contacto, da concentração inicial do adsorvato e da massa do adsorvente, na remoção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ) de um meio aquoso.
- Realizar estudos das isotérmicas e cinéticas de adsorção

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo foram testados três carvões de pirólise para a remoção de chumbo presente em meios aquosos. Estes materiais foram obtidos em estudos anteriores [11,12,74,122-124,139,140] e resultaram da co-pirólise de resíduos de borracha de pneus na forma granulada, de resíduos de plásticos, na forma de peletes e pinho florestal (*Pinus pinaster*) na forma de estilha. Os carvões estudados resultaram da co-pirólise das misturas indicadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Composição das três misturas de resíduos submetidas a pirólise.

Código do carvão	Composição da mistura sujeita a pirólise
<b>Carvão 1</b>	30% (m/m) biomassa de pinho + 30% (m/m) pneus usados + 40% (m/m) plásticos
<b>Carvão 2</b>	50% (m/m) biomassa de pinho + 50% (m/m) plásticos
<b>Carvão 3</b>	50% (m/m) pneus usados + 50% (m/m) plásticos

Os plásticos consistiam numa mistura de 56% (m/m) de polietileno (PE), 27% (m/m) de prolipropileno (PP) e 17% (m/m) de poliestireno (PS), representando esta mistura a composição média da fracção de plásticos presentes nos resíduos sólidos urbanos (RSU) em Portugal [11,140].

As figuras 2.1, 2.2 e 2.3 apresentam as fotografias dos materiais que foram utilizados nos ensaios de adsorção.

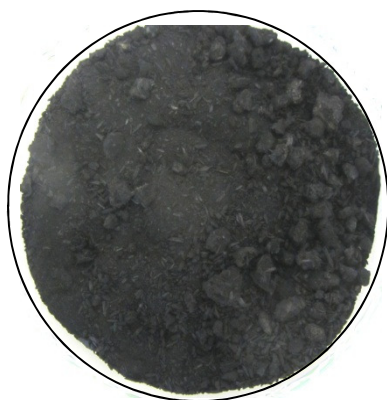


Figura 2.1 - Carvão 1



Figura 2.2 - Carvão 2



Figura 2.3 - Carvão 3

O plano de trabalho compreendeu três etapas distintas. Numa primeira fase foi realizada a caracterização físico-química e ecotoxicológica dos três carvões. Posteriormente foi aplicada uma lavagem com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA dissódico) (Panreac) e nova caracterização química e ecotoxicológica dos carvões. Por fim, foram realizados ensaios para testar e comparar a capacidade de adsorção dos três carvões relativamente ao metal chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

As tarefas compreendidas em cada uma destas etapas de trabalho foram as seguintes:

### **1 - Caracterização físico-química e ecotoxicológica dos 3 carvões**

Devido às quantidades limitadas dos carvões disponíveis para a realização do estudo, optou-se por nesta primeira fase do trabalho, realizar ensaios sem duplicados para as amostras dos três carvões, tendo-se realizado apenas duplicados para os brancos das amostras.

- Análise próxima e elementar dos carvões;
- Caracterização das propriedades texturais dos 3 carvões (Isotérmicas de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  e porosimetria de mercúrio);
- Ensaio de lixiviação;
- Caracterização química dos eluatos;
- Caracterização ecotoxicológica dos eluatos.

### **2 - Lavagem dos carvões com EDTA**

- Lavagem dos carvões 1 e 3 com EDTA dissódico (apenas foram seleccionados os carvões 1 e 3 porque produziram eluatos ecotóxicos);
- Ensaio de lixiviação;
- Caracterização química dos eluatos;
- Caracterização ecotoxicológica dos eluatos.

### **3 - Ensaio de adsorção**

Nesta etapa do trabalho apenas foram realizados duplicados de todos os ensaios para os carvões 1 e 3, dado que a quantidade limitada de carvão 2 não permitiu a replicação dos ensaios.

- Efeito da variação do pH na adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- Efeito do tempo de contacto;
- Efeito da variação da concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- Efeito da variação da massa do material adsorvente;
- Estudo das isotérmicas de adsorção;
- Estudo das cinéticas de adsorção.

## 2.1. Resíduos de plásticos, pneus e pinho

Estes resíduos são considerados apropriados para o processo de pirólise devido à sua composição química (elevados teores de carbono e hidrogênio, em particular os plásticos e a borracha de pneus, de modo semelhante ao que acontece no petróleo bruto, a partir do qual estes materiais são produzidos), propriedades combustíveis (fáceis ignição e combustão) e elevado teor em matéria volátil, para além de serem polímeros que sofrem facilmente “cracking” neste processo.

Os dados da composição elementar e aproximada dos materiais utilizados neste trabalho, foram fornecidos pelo LNEG, local onde estas análises foram realizadas (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Análise aproximada e elementar dos resíduos de plásticos, pneus e pinho.

Parâmetro	Pneus	Pinho	PE	PP	PS
<b>PCI (MJ kg<sup>-1</sup> bsic)</b>	n.d.	n.d.	43,3	35,1	37,4
<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup> bsic)</b>	38,5	20,2	46,4	37,6	39,0
<b>Análise aproximada</b>					
Carbono fixo (% m/m)	33,5	13,6	0,1	0,1	0,2
Voláteis (% m/m)	61,6	74,5	99,8	82,6	99,5
Cinzas (% m/m)	2,9	0,3	0,1	17,2	0,0
Humidade(% m/m)	2,0	11,6	0,0	0,1	0,3
<b>Análise elementar (bsic)</b>					
C (%)	86,1	50,6	84,8	70,5	86,1
H (%)	7,2	6,4	14,5	11,6	7,4
S (%)	1,5	0,2	0,3	<LQ	<LQ
N (%)	0,2	0,2	0,3	0,5	6,1
Cl (%)	-	0,07	-	-	-
O (%)	0,1	42,5 <sup>a</sup>	-	-	-

<sup>a</sup> Estimado por diferença e incluindo os erros das determinações ; nd: não determinado; bsic: base seca livre de cinzas; LQ: limite de quantificação.

## **2.2. Ensaios de pirólise**

Os ensaios de pirólise foram realizados em autoclaves de 1 e 5 litros fabricadas em liga Hastelloy C276 (uma liga de níquel-crómio-molibdénio), da Parr Instruments, utilizando uma pressão de azoto inicial de 0,41 MPa, um tempo de reacção de 15 min e uma temperatura de 420 °C. Informações mais detalhadas sobre a instalação de pirólise podem ser encontradas em trabalhos anteriores [11,12,100,129,138].

Nestes reactores de pirólise, a velocidade de aquecimento ocorreu lentamente, sendo o seu valor médio de 6 °C/min, até ser alcançada a temperatura desejada de 420 °C. Portanto, o tempo de permanência dos materiais no interior da autoclave foi significativamente maior do que o tempo de reacção à temperatura escolhida.

## **2.3. Carvões pirolíticos**

Os carvões brutos obtidos nos ensaios de pirólise foram sujeitos a um tratamento prévio no sentido de se melhorar as suas propriedades e qualidade, em estudos previamente realizados [74,122,123]. Esse pré-tratamento consistiu numa extracção sequencial com solventes orgânicos de polaridade crescente, nomeadamente, extracção com hexano, seguida por extracção com uma mistura de 1:1 (v:v) de hexano:acetona e uma extracção final com acetona, de acordo com uma adaptação do método EPA Soxhlet 3540C [141]. O objectivo principal deste tratamento foi a remoção e recuperação dos óleos de pirólise que se encontravam retidos no resíduo carbonoso e simultaneamente a redução do potencial de toxicidade dos carvões.

Assim, sempre que se referem, no presente trabalho, os carvões de pirólise estudados, eles representam os carvões já previamente submetidos ao tratamento de extracção com solventes orgânicos, descrito anteriormente.

## 2.4. Composição mineral dos resíduos e dos carvões pirolíticos

A tabela 2.3 apresenta o conteúdo em 19 metais dos resíduos de plásticos, pneus e pinho e dos carvões de pirólise 1, 2 e 3 [122,123].

Tabela 2.3 – Conteúdo em metais dos resíduos e dos carvões <sup>a</sup> [122,123].

<b>Metal (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Plásticos</b>	<b>Pinho</b>	<b>Pneus</b>	<b>Carvão 1</b>	<b>Carvão 2</b>	<b>Carvão 3</b>
<b>Cd</b>	<0,600	<0,600	<0,600	<0,600	<4,78	13,7±0,600
<b>Pb</b>	4,80±1,00	4,30±0,004	14,5±1,00	76,6±5,90	15,8±4,30	88,1±16,0
<b>Zn</b>	9,20±1,00	22,9±1,30	31 193±441	9 128±183	99,6±1,90	28685±1022
<b>Cu</b>	<1,00	19,1±1,60	<1,00	4,50±2,50	<4,30	<4,30
<b>Cr</b>	<4,50	<4,50	<4,50	<4,50	36,4±5,40	14,0±0,300
<b>Ni</b>	<1,80	<1,80	<1,80	<1,80	70,0±47,2	<6,50
<b>Mo</b>	<33,5	<33,5	<33,5	<33,5	123±37	<8,80
<b>Ba</b>	<11,3	<11,3	21,7±3,10	<11,3	<16,8	<16,8
<b>Hg</b>	5,40±1,00	0,130±0,040	0,100±0,020	0,250±0,050	<0,130	<0,130
<b>As</b>	<0,100	<0,100	1,00±0,030	0,290±0,010	0,320±0,030	0,510±0,050
<b>Se</b>	0,300±0,200	0,600±0,100	0,500±0,010	0,160±0,110	1,10±0,700	0,100±0,004
<b>Sb</b>	0,280±0,010	0,180±0,010	1,20±0,200	0,760±0,340	<0,070	0,210±0,020
<b>K</b>	<2,60	1050±173	738±16	407±61	570±83	1011±119
<b>Mn</b>	<1,60	11,3±0,100	2,70±1,00	11,5±0,300	22,5±0,100	3,50±1.50
<b>Fe</b>	<15,8	<15,8	97,7±18,6	174±15,0	309±22,0	367±7,00
<b>Na</b>	63,9±8,30	146±16,0	167±31,0	256±40,0	8,70±5,40	42,4±18,0
<b>Ca</b>	852±140	859±283	2402±91	3723±412	594±233	182±18,0
<b>Al</b>	<1,50	<1,50	150±35,0	180±67,0	<34,0	209±14,0
<b>Mg</b>	19,1±0,700	212±6,00	333±19,0	341±91,0	1794±66,0	1033±238

<sup>a</sup> Apresenta-se a média e o desvio padrão de duplicados .

## 2.5. Análise elementar dos carvões

A análise elementar dos carvões foi realizada com um analisador elementar LECO. Os elementos analisados foram o carbono, o hidrogénio e o azoto, de acordo com a norma ASTM D5373, [142] e o enxofre, de acordo com a norma ASTM D4239 [143].

### **2.5.1. Determinação do teor de cinzas dos carvões**

O teor de cinzas nos carvões foi determinado por combustão das amostras, numa mufla, a 650 °C, até o peso do resíduo remanescente ser constante.

## **2.6. Caracterização da estrutura porosa – propriedades texturais dos carvões**

### **2.6.1. Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto**

Algumas das propriedades texturais dos carvões foram determinadas através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto (N<sub>2</sub>) a 77K (-196 °C). O aparelho usado para a obtenção das isotérmicas foi o ASAP 2010 Micromeritics. As medições foram realizadas após a degaseificação das amostras sob vácuo durante pelo menos 3 h a 300 °C.

As isotérmicas foram utilizadas para calcular a área específica ( $S_{BET}$ ) a partir do modelo e equação de B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller). O volume total dos poros, volume de mesoporos e a distribuição do tamanho dos poros foram determinados através do método Barrett, Joyner, e Halenda (BJH) (ASAP 2010 Micromeritics software versão 4.0).

### **2.6.2. Porosimetria de mercúrio**

O volume e a distribuição de tamanhos dos meso e macroporos foram determinados por porosimetria de mercúrio, com um equipamento Micromeritics AutoPore IV 9500 (versão do software: 1.07).

## **2.7. Ensaios de lixiviação**

Os ensaios de lixiviação foram realizados segundo a norma de lixiviação ISO/TS 21268 – Part. 2 [144]. Esta metodologia foi desenvolvida para medir a libertação de compostos orgânicos e inorgânicos a partir de solos e materiais semelhantes a solos (materiais do tipo solos) e os efeitos ecotoxicológicos dos eluatos produzidos no ensaio.

Pelo facto de não haver metodologias específicas para se determinar a lixiviação de compostos orgânicos a partir de resíduos sólidos de pirólise, esta norma foi adaptada aos carvões em estudo devido às semelhanças físicas entre estes e os materiais do tipo solo (são ambos materiais granulares). A mesma metodologia foi recentemente aplicada em trabalhos dedicados a este assunto [124,139].

Para a realização dos ensaios de lixiviação, os carvões de pirólise foram colocados em contacto com a solução lixiviante, sendo a razão líquido-sólido (L/S) de 10 L kg<sup>-1</sup>, a uma temperatura constante de 20 ± 2 °C. De acordo com a norma, utilizou-se como lixiviante uma solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) (Acros Organics) com uma concentração de 0,001 mol L<sup>-1</sup>.

As misturas carvões + solução lixiviante foram colocadas em frascos de vidro Schott, com uma capacidade de 100 ml e com tampas de PTFE. Os recipientes foram colocados num agitador “overhead” (Heidolph), por um período de 24 horas, a 10 rpm. Foram feitos brancos da solução



lixiviante para todas as amostras de carvão. Os brancos não continham amostras de carvão, mas apenas solução lixiviante.

Após a finalização da agitação, as misturas ficaram a repousar durante 15 min. Posteriormente procedeu-se à filtração das misturas, tendo-se usado filtros de microfibra de vidro categoria GF/C (Whatman), com 1,2 µm de retenção.

Os eluatos foram imediatamente analisados relativamente aos seguintes parâmetros: carbono orgânico total (COT) e Carbono Inorgânico (CI) (analisador TOC, Shimadzu - método de combustão e detecção por infravermelhos), condutividade eléctrica (método electrométrico com compensação de temperatura, num analisador ORION) e pH (eléctrodo específico de vidro da marca ROSS, com compensação de temperatura, num analisador ORION).

Os eluatos foram posteriormente divididos para serem usados nas diferentes determinações, químicas e ecotoxicológicas. Os filtrados utilizados para a determinação de metais foram acidificados com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65% v/v), (Panreac) até à obtenção de um pH <2 e conservados a uma temperatura de 4 °C. Para os testes ecotoxicológicos os filtrados foram unicamente preservados a uma temperatura de 4 °C.

### **2.7.1. Caracterização química dos eluatos**

Nos eluatos acidificados foram determinados os seguintes metais utilizando-se um equipamento de espectrometria de absorção atómica (EEA) Thermo Elemental Solaar, série M: chumbo (Pb), cádmio (Cd), sódio (Na), níquel (Ni), magnésio (Mg), potássio (K), cobre (Cu), manganês (Mn), ferro (Fe), e zinco (Zn) (analisados com a técnica de chama alimentada por uma mistura de ar-acetileno); alumínio (Al), crómio (Cr), cálcio (Ca), bário (Ba) e molibdénio (Mo), (analisados com a técnica de chama alimentada por uma mistura de protóxido de azoto e acetileno); Mercúrio (Hg), Arsénio (As), Selénio (Se), Antimónio (Sb) (analisados com uma câmara de geração de hidretos).

### **2.7.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos**

Para avaliar a ecotoxicidade dos carvões foi efectuada a caracterização ecotoxicológica dos seus eluatos, recorrendo-se ao bioindicador *Vibrio fischeri* (bactéria marinha que se caracteriza pela emissão natural de luz - bioluminescência). Os ensaios decorreram de acordo com a descrição técnica indicada na norma internacional ISO 11348-3 [145] e recorreu-se ao sistema Microtox<sup>®</sup>, modelo M500, da marca Azur Environmental.

Os ensaios de ecotoxicidade, baseados na inibição da bioluminescência da *Vibrio fischeri* podem fornecer uma avaliação rápida da toxicidade da amostra. A inibição da luminescência da *Vibrio fischeri* foi determinada para períodos de exposição às amostras de eluatos de 5, 15 e 30 minutos.

Os resultados de ecotoxicidade foram expressos em  $CE_{50}$  (%) que representa a concentração efectiva de eluato (em percentagem) que provoca uma redução de 50% da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri*.

### 2.7.2.1. Metodologia utilizada para avaliar a ecotoxicidade dos eluatos dos carvões

Após a caracterização química e ecotoxicológica dos eluatos dos carvões, os resultados obtidos foram comparados com o sistema de classificação de toxicidade (SCT), proposto pelo Professor Persoone [146] e com o documento francês “Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity” [147].

### 2.7.2.2. Sistema de classificação de toxicidade (SCT)

O sistema SCT [146] foi desenvolvido com o objectivo de agrupar diferentes dados obtidos em diversos ensaios ecotoxicológicos em ambientes aquáticos, de modo a convertê-los num único valor. Este valor define a ecotoxicidade global de um material.

A classificação é feita através de cinco classes de ecotoxicidade e uma classificação ponderada para cada classe de ecotoxicidade.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos são expressos em Unidades de Toxicidade (UT), através da equação (2.1):

$$UT = \left( \frac{1}{a} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde,  $a$  representa os valores de  $CE_{50}$ , determinados nos ensaios biológicos (% v/v). Posteriormente, as amostras são classificadas de acordo com cinco classes de ecotoxicidade propostas no sistema SCT. As cinco classes de ecotoxicidade, inicialmente propostas por Persoone [146], foram reduzidas para quatro classes, segundo os critérios propostos pela primeira vez por Lapa et al. [148] para avaliar a ecotoxicidade de eluatos de resíduos sólidos termoquímicos.

As quatro classes de ecotoxicidade são as seguintes:

- a) Classe 1 – ecotoxicidade não significativa: os valores de UT são inferiores à unidade ( $UT < 1$ ), o que corresponde a valores de  $CE_{50}$  superiores a 100%;
- b) Classe 2 – ecotoxicidade significativa: os valores de UT situam-se no intervalo compreendido entre 1 e 10 ( $1 \leq UT < 10$ ), o que corresponde a valores de  $CE_{50}$  situados entre, 10% e 100%;
- c) Classe 3 – ecotoxicidade elevada: os valores de UT situam-se no intervalo compreendido entre 10 e 100 ( $10 \leq UT < 100$ ), correspondendo a valores de  $CE_{50}$  situados entre, 1% e 10%;
- d) Classe 4 – ecotoxicidade muito elevada: os valores de UT são iguais ou superiores a 100 ( $UT \geq 100$ ), o que equivale a valores de  $CE_{50}$  iguais ou inferiores a 1%.

### 2.7.2.3. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE

O regulamento “Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity” (CEMWE) [147] foi uma proposta do Ministério do Ambiente Francês, em 1998, com o objectivo de regular a classificação europeia de resíduos definidos na Directiva de Resíduos Perigosos 91/689/CEE sob o código H14 (resíduos ecotóxicos), [149]. De acordo com esta proposta, a ecotoxicidade de um resíduo deve ser baseada numa avaliação conjunta, da composição química e nos dados ecotoxicológicos do resíduo e dos seus eluatos.

No modelo proposto no regulamento CEMWE, é realizada primeiramente a caracterização química do resíduo e do seu eluato. A presença de pelo menos uma substância numa concentração acima dos limites fixados no CEMWE permite classificar o resíduo como ecotóxico (critério positivo). Se a caracterização química for inconclusiva, isto é, se todas as espécies químicas estiverem em concentrações abaixo dos limites fixados, procede-se à caracterização ecotoxicológica.

Segundo a proposta, a caracterização ecotoxicológica pode ser utilizada como um critério positivo ou negativo. O critério positivo assume que se pelo menos um dos testes biológicos apresentar um resultado positivo, o resíduo deve ser classificado como ecotóxico. O critério negativo presume que a resposta negativa a todos os testes ecotoxicológicos permite a classificação do material como não ecotóxico.

Neste trabalho foi realizada uma adaptação desta metodologia (Figura 2.4), dado que as caracterizações, química e ecotoxicológica dos eluatos foram realizadas em simultâneo, sendo atribuída a ambas a mesma importância.

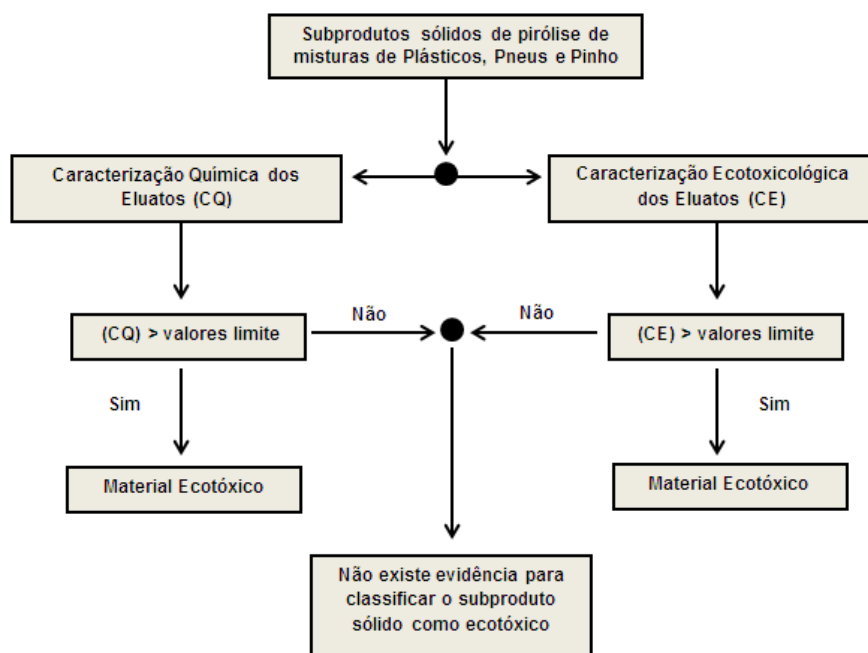


Figura 2.4 - Critério aplicado para avaliar a ecotoxicidade dos carvões de pirólise [124].

Foi atribuída uma maior importância à caracterização dos eluatos, uma vez que o presente trabalho incidiu na aplicação dos carvões de pirólise em meios líquidos.

Como tal, se pelo menos um dos parâmetros químicos ou ecotoxicológicos na análise dos eluatos apresentar um resultado acima do valor limite fixado pela proposta francesa, os carvões são classificados como ecotóxicos. Quando os resultados se encontram abaixo dos valores limite, assume-se que não existe evidência de classificação dos carvões como materiais ecotóxicos.

## **2.8. Tratamento dos carvões com EDTA**

Os carvões de pirólise 1 e 3, foram submetidos a um tratamento quelante com EDTA dissódico, no sentido de se remover selectivamente e identificar os elementos metálicos responsáveis pela sua ecotoxicidade.

O EDTA é um agente quelante sintético reconhecido pela sua eficácia na remoção de metais pesados, de solos e materiais semelhantes a solos (materiais do tipo solos) [150-153], também tem sido utilizado com sucesso para extrair metais pesados de diversos materiais, tais como cinzas volantes de incineração [154], biossólidos [155], carvão [156] entre outros. Descrevem-se, de seguida, as etapas que foram realizadas.

### **2.8.1. Lavagem com EDTA**

Os carvões, foram sujeitos a uma lavagem com uma solução aquosa de EDTA dissódico 0,05 M (pH 4.48) (Panreac). Os carvões foram colocados em contacto com a solução de EDTA, com uma razão líquido-sólido (L/S) de 100 mL g<sup>-1</sup>. Posteriormente as misturas (solução de EDTA + carvões) foram agitadas durante 2 h a uma temperatura de 60 °C.

Findas as 2 horas, as misturas ficaram a repousar, durante 15 min, e procedeu-se à filtração através de filtros de celulose (“Whatman 40 Ashless” – retenção de 8 µm). Foram realizados brancos da solução de EDTA.

Os filtrados foram submetidos a uma análise química com a determinação dos metais em solução por EEA com o equipamento Thermo Elemental Solaar, série M. Por sua vez, os carvões retidos no filtro foram lavados várias vezes com água ultra-pura (Milli Q Academic, Millipore) para remover a solução residual de EDTA, até que a água de lavagem apresentasse um pH próximo da neutralidade.

Os carvões lavados foram secos, numa estufa a vácuo, a 80 °C, durante 24 h. Determinou-se o teor de cinzas nos carvões lavados com EDTA de acordo com a metodologia descrita em 2.5.1.

### **2.8.2. Ensaio de lixiviação aos carvões lavados com EDTA**

Os carvões lavados com a solução de EDTA foram submetidos a novos ensaios de lixiviação de acordo com a norma ISO/TS 21268-2 [144] e os eluatos foram analisados relativamente ao pH, metais e ecotoxicidade, de acordo com as metodologias já descritas nas secções anteriores.

## **2.9. Ensaio de adsorção de chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ )**

Foi realizado um ensaio preliminar para testar a capacidade de adsorção dos carvões lavados com EDTA, mas não se verificou que fosse vantajoso para a adsorção, tendo-se utilizado os carvões de pirólise em bruto.

Os carvões de pirólise foram testados relativamente à sua capacidade de adsorção e remoção do metal chumbo a partir de uma solução aquosa. Para tal foram efectuados estudos da cinética de adsorção e foram determinadas as isotérmicas de adsorção em fase aquosa.

Foi também testada a influência da variação de alguns parâmetros experimentais, como o pH do meio e a dose de adsorvente, na capacidade de adsorção dos carvões. Apenas foram realizados duplicados de todos os ensaios para os carvões 1 e 3, dado que a quantidade limitada de carvão 2 não permitiu a replicação dos ensaios.

### **2.9.1. Soluções, reagentes e procedimento geral**

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de plástico de polipropileno (PP) com soluções sintéticas de chumbo, preparadas por diluição em água ultra-pura (Milli Q Academic, Millipore) de uma solução padrão de nitrato de chumbo (Panreac) com a concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em  $0.5 \text{ N}$  de  $\text{HNO}_3$ . Os ensaios de adsorção decorreram sob agitação, num agitador orbital com banho de água (Tuttnaver Co.) a  $100$  agitações/min, e temperatura constante de aproximadamente,  $25^\circ\text{C}$ .

Após cada ensaio, as misturas foram filtradas através filtros de celulose (Whatman 40 Ashless – retenção de  $8 \mu\text{m}$ ) e os filtrados foram recolhidos em frascos de plástico de polipropileno (PP) tendo sido determinado imediatamente o seu pH. Os filtrados foram preservados com  $\text{HNO}_3$  ( $65\% \text{ v/v}$ ) (Panreac) a  $\text{pH} < 2$  e conservados a  $4^\circ\text{C}$  para posterior determinação da concentração de chumbo em solução, tendo-se recorrido ao equipamento de EAA Thermo Elemental Solaar, série M.

### **2.9.2. Efeito da variação do pH**

Foram realizados ensaios em que se fez variar o pH da solução aquosa, contendo o  $\text{Pb}^{2+}$ , entre 2 e 9.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão =  $0,2 \text{ g}$ ;

Volume da solução contendo chumbo =  $50 \text{ mL}$ ;

Concentração inicial de chumbo =  $5 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;

Tempo de contacto =  $24 \text{ h}$ ;

Valores iniciais de pH da solução aquosa de chumbo = 2, 4, 7 e 9.

O pH da solução aquosa foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $1 \text{ M}$  ou de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ,  $65\% \text{ v/v}$ ) (Panreac).

### **2.9.3. Efeito da variação do tempo de contacto – estudo cinético**

Para o estudo da cinética de adsorção, fez-se variar o tempo de contacto entre a solução de chumbo e os carvões entre 1 h e 120 h.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão = 0,2 g;

Volume da solução contendo chumbo = 50 mL;

Concentração inicial de chumbo = 5 mg  $\text{Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;

pH inicial da solução aquosa de chumbo = 6,0;

Tempos de contacto testados = 1, 6, 15, 24, 32, 48, 72, 120 h.

### **2.9.4. Efeito da variação da concentração inicial de chumbo - isotérmicas de adsorção em fase aquosa**

Com o objectivo de se analisar a capacidade de adsorção dos carvões em função da concentração inicial de chumbo, foram realizados ensaios em que se fez variar a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  entre 5 e 100 mg  $\text{L}^{-1}$ .

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão = 0,2 g;

Volume da solução contendo chumbo = 50 mL;

pH inicial da solução aquosa de chumbo = 6,0;

Tempo de contacto = 48 h;

Concentrações iniciais de chumbo testadas = 5, 10, 20, 30, 50, 70, 100 mg  $\text{Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ .

### **2.9.5. Efeito da variação da massa de adsorvente**

Com o objectivo de se analisar a capacidade de adsorção dos carvões em função de diferentes massas de carvão para uma concentração fixa de chumbo, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa inicial de carvão entre 0,1 e 1,5 g.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Concentração inicial da solução de chumbo = 20 mg  $\text{Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;

Volume da solução contendo chumbo = 50 mL;

pH inicial da solução aquosa de chumbo = 6,0;

Tempo de contacto = 48 h;

Massas de carvão testadas = 0,1; 0,2; 0,5; 1 e 1,5 g.

### 2.9.6. Cálculo das capacidades de adsorção dos carvões

A quantidade de chumbo adsorvido pelos carvões foi calculada de acordo com a seguinte equação 2.2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde **q** corresponde à capacidade de adsorção, ou seja é a quantidade de íões metálicos de chumbo adsorvidos por uma determinada massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), **V** é o volume da solução que contém o metal em contacto com o adsorvente (carvão) (L), **C<sub>0</sub>** é a concentração inicial de íões metálicos na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ), **C<sub>e</sub>** é a concentração final de íões metálicos na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e **m** é a quantidade de adsorvente (carvão) usada (g).

A percentagem de remoção/adsorção de chumbo foi calculada através da equação 2.3:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

onde **η** corresponde à eficiência de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  (%), **C<sub>0</sub>** e **C<sub>e</sub>** têm o mesmo significado e unidades que foram indicados para a equação 2.2.

O procedimento experimental encontra-se representado na Figura 2.5.

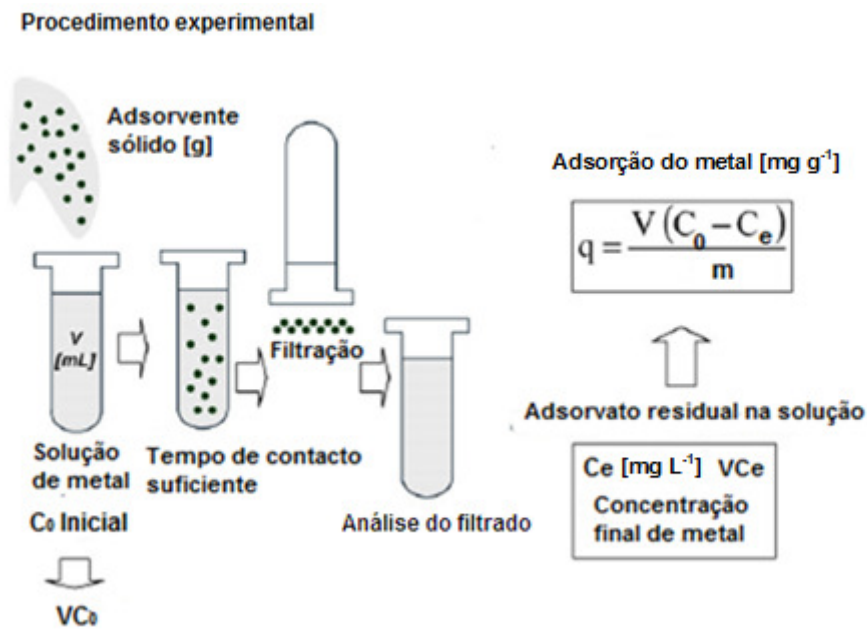


Figura 2.5 - Procedimento experimental para a adsorção de íões de  $\text{Pb}^{2+}$ , em carvões de pirólise, a partir de uma solução aquosa (Adaptado de [4]).

Após a optimização dos parâmetros experimentais descritos anteriormente procedeu-se ao estudo das cinéticas e isotérmicas de adsorção para os três carvões.

### 2.9.6.1. Isotérmicas de adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção do metal  $Pb^{2+}$  foram realizados através da aplicação dos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, nas suas formas não lineares. A modelação das isotérmicas de Langmuir e Freundlich foi realizada através da aplicação das equações 2.4 e 2.5 respectivamente.

**Modelo matemático de Langmuir não linear:**

$$q_{teórico} = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Onde :

$q_{teórico}$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ )

$q_{máx}$  - capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $mg\ g^{-1}$ )

$C_e$  - concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ )

$b$  - constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $L\ mg^{-1}$ )

**Modelo matemático de Freundlich não linear:**

$$q_{teórico} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde :

$q_{teórico}$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ )

$C_e$  - concentração de adsorvato no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ )

$K_F$  – constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ )

$n$  - expoente de Freundlich (adimensional)

Os valores do parâmetro  $C_e$  foram determinados com os dados experimentais obtidos no estudo do efeito da variação da concentração inicial de chumbo (secção 2.9.4). Os valores dos parâmetros  $q_{máx}$ ,  $b$ ,  $K_F$  e  $n$  foram ajustados através da modelação das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

Para o cálculo de  $q_{experimental}$  (quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ), aplicou-se a equação (2.2) para os dados experimentais obtidos no estudo do efeito da variação da concentração inicial de chumbo (secção 2.9.4).



A modelação das isotérmicas foi realizada através do método da Soma dos Mínimos quadrados, com recurso à ferramenta Solver do *software* EXCEL 2010. Este método é descrito pela equação 2.6.

$$\sum Min Quad. = \sum [q_{(experimental)} - q_{(teórico)}]^2 \quad (Eq. 2.6)$$

Onde:

$\sum Min Quad.$  - Somatório dos Mínimos quadrados;

$q_{experimental}$  - quantidade de chumbo adsorvido pelo material adsorvente (carvões 1, 2 e 3), determinado experimentalmente.

$q_{teórico}$  - quantidade de chumbo adsorvido pelo material adsorvente (carvões 1, 2 e 3), determinado pelo modelo de Langmuir/Freundlich.

Na aplicação do Solver foi dada a equação (2.6) como objecto e como variáveis os parâmetros de  $q_{máx}$ ,  $b$ ,  $K_F$  e  $n$ , sendo deste modo optimizados os valores das variáveis até que o valor da soma dos mínimos quadrados fosse o mais pequeno possível.

Posteriormente foi calculado o coeficiente de determinação, também chamado de  $R^2$ , com recurso à ferramenta Excel, do seguinte modo:

$$R^2 = (q_{experimental} : q_{teórico})^2 \quad (Eq. 2.7)$$

A aplicação do  $R^2$  permitiu avaliar o grau de bondade do ajustamento dos modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos valores determinados experimentalmente. O valor de  $R^2$  varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de  $R^2$ , melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais.

#### 2.9.6.2. Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados através da aplicação dos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na sua forma não linear. A modelação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foi realizada através da aplicação das equações 2.8 e 2.9 respectivamente.

**Modelo matemático de pseudo-primeira ordem não linear:**

$$q_{teórico} = q_e \cdot [1 - E^{(-K_f \cdot t)}] \quad (Eq. 2.8)$$

Onde:

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{teórico}$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_f$  – constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  – tempo de contacto (min)

**Modelo matemático de pseudo-segunda ordem não linear:**

$$q_{teórico} = \frac{K_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_s \cdot t} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Onde.

$K_s$  - constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$q_e$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{teórico}$  - quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$  – tempo de contacto (min)

Os valores dos parâmetros  $q_e$ ,  $K_f$  e  $K_s$  foram ajustados através da modelação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Para o cálculo de  $q_{t \text{ experimental}}$  (quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )) aplicou-se a equação 2.2, para os dados experimentais obtidos no estudo do efeito da variação do tempo de contacto na capacidade de adsorção (secção 2.9.3).

A modelação das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram realizadas com o mesmo método da modelação das isotérmicas, através do método da soma dos mínimos quadrados, com recurso à ferramenta *Solver* do *software* EXCEL 2010. O coeficiente de determinação também foi calculado com recurso à equação 2.7.

## 2.10. Estudo do mecanismo de adsorção

Com o objectivo de se compreender o mecanismo de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$ , foram realizados estudos de dessorção que consistiram na análise dos metais libertados durante o processo de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . O ensaio decorreu de acordo com o procedimento geral descrito na secção 2.9.1.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Concentração inicial da solução de chumbo =  $20 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ;

Volume da solução contendo chumbo = 50 mL;

pH inicial da solução aquosa de chumbo = 6,0;

Tempo de contacto = 48 h;

Massas de carvão testadas = 1,5 g.

## 2.11. Determinação do limite de detecção do chumbo

A avaliação da qualidade de um método de análise pode ser realizada através do cálculo do limite de detecção do método (LDM). O LDM corresponde à menor concentração da espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental utilizada. No presente estudo foi utilizado um equipamento de espectrometria de absorção atómica (EEA) para a medição da concentração das espécies de interesse.

Os cálculos para a determinação do LDM realizaram-se de acordo com o método proposto no manual, Unicam AAS Methods Manual [157] expresso pela equação 2.10:

$$LDM = \frac{3 \times \sigma_b - b}{a} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Onde:

LDM – Limite de detecção do método ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$\sigma_b$  – desvio padrão das absorvâncias dos brancos

$b$  – ordenada na origem da recta de calibração

$a$  – declive da recta de calibração

O desvio padrão foi calculado para as absorvâncias de 10 amostras de brancos. A recta de calibração foi obtida pela leitura de cinco padrões de chumbo com concentrações compreendidas entre 0-10  $\text{mg L}^{-1}$ .



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização físico-química

##### 3.1.1. Análise elementar e determinação do teor em cinzas

Os resultados obtidos na análise elementar para os carvões 1, 2 e 3 são apresentados na Tabela 3.1. Nesta tabela são também apresentados o teor de cinzas para os 3 carvões.

Tabela 3.1 - Teor de cinzas e composição elementar dos carvões 1, 2 e 3 e respectivo teor de cinzas [158].

Parâmetro	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
Cinzas (% m/m)	3,66	1,39	8,68
<b>Análise elementar (bhlc)</b>			
C (%m/m)	82,9	79,2	82
H (%m/m)	7,1	6,2	13,4
S (%m/m)	0,75	0,08	1,35
N (%m/m)	0,7	1,1	0,5
O (%m/m) <sup>a</sup>	4,89	12,03	1,77
Razão atômica H/C	1,03	0,94	0,83
Razão atômica O/C	0,044	0,114	0,016

**bhlc** – base húmida livre de cinza, <sup>a</sup>calculado por diferença (inclui o oxigénio associado à humidade da amostra e erros de determinação)

O teor em cinzas foi superior para os carvões que resultaram da pirólise de misturas que continham resíduos de pneus (carvões 1 e 3). Estes resultados estão de acordo com a análise próxima dos resíduos em bruto (Tabela 2.2), onde se pode observar que os pneus apresentaram elevados teores em cinzas comparativamente aos outros percursos dos carvões.

Os três carvões apresentaram elevados teores de carbono elementar, indicando a sua natureza carbonácea.

Os teores em enxofre foram mais significativos para os carvões resultantes de misturas com pneus (carvões 1 e 3). O enxofre é utilizado no processo de fabrico de pneus como agente de vulcanização da borracha [54,67].

O carvão 1 apresentou a maior razão H/C, o que indica que este carvão será o menos aromático e hidrofóbico. O carvão 2 apresentou a maior razão O/C, sugerindo a presença de grupos funcionais polares à superfície. O carvão 3 apresentou a menor razão de H/C e O/C, sendo, por conseguinte, o carvão mais hidrofóbico e com a matriz mais aromática [61,72].

### 3.1.2. Caracterização das propriedades texturais dos carvões - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e porosimetria de mercúrio

A área de superfície é dos indicadores mais importantes para avaliar a capacidade de adsorção de materiais porosos, sendo o modelo BET o mais frequentemente utilizado para esta avaliação [75].

As características texturais dos carvões foram determinadas de acordo com o procedimento descrito na secção 2.6.1. Na Tabela 3.2 apresentam-se as principais propriedades texturais dos carvões estudados, calculadas a partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. Para se obter uma caracterização mais completa da estrutura porosa dos carvões foi também aplicada a técnica de porosimetria de mercúrio. A figura 3.1 mostra a distribuição do tamanho de poros que foi obtida pela técnica de intrusão de mercúrio.

Tabela 3.2 - Caracterização textural dos carvões [159].

Amostra	Isotérmicas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub>				Porosimetria de mercúrio (Hg)		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio do poro (µm)	Volume total de poros (mL g <sup>-1</sup> )	Volume de mesoporos (mL g <sup>-1</sup> )	Volume de macroporos (mL g <sup>-1</sup> )
Carvão 1	9,82	0,099	0,099	0,040	1,49	0,15	1,34
Carvão 2	1,18	0,002	n.c.	n.c.	2,07	0,03	2,04
Carvão 3	23,72	0,246	0,244	0,042	1,84	0,25	1,59

n.c. – não calculado

Os três carvões apresentaram áreas superficiais específicas muito baixas (S<sub>BET</sub>), em particular o carvão 2. Contudo, é de salientar que estes carvões resultaram de um processo de pirólise em que não foi realizado nenhum passo subsequente de activação e, como tal, poderá existir matéria volátil residual a bloquear os poros dos carvões [50].

Na literatura foram encontrados estudos que reportam também áreas superficiais específicas baixas (S<sub>BET</sub>) para carvões não activados, obtidos na pirólise individual de pinho (0.65 – 112.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), produzidos a temperaturas entre 100 e 450 °C [22,72,73] e na pirólise individual de pneus (13,4 – 68 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), produzidos a temperaturas entre 400 e 550 °C [53,57,61,75,160].

O volume total poroso dos carvões 1 e 3 corresponde praticamente à totalidade do volume de mesoporos, indicando que estes carvões são maioritariamente meso ou macroporosos. A existência de mesoporos nestes materiais pode ser confirmada pelo diâmetro médio de poros (0,002 -0,05 µm) (Tabela 3.2).

Relativamente ao carvão 2, o volume total de poros foi muito baixo não apresentando micro e mesoporos, pelo que não é possível a sua caracterização pela técnica de adsorção-dessorção de azoto. Sendo assim, apenas a técnica de porosimetria de mercúrio permite dar informação sobre a porosidade deste carvão.

A figura 3.1, representa os resultados obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio. No carvão 2, os picos de intrusão de mercúrio situaram-se, maioritariamente na gama dos macroporos (diâmetro médio de poro superior a  $0,05\ \mu\text{m}$ ), mais exactamente numa gama de macroporos que corresponderá a um tipo de porosidade interpartícula [74]. O volume de macroporos neste carvão corresponde a 98,5% do volume total poroso (Tabela 3.2).

Para os carvões 1 e 3, os picos de intrusão de mercúrio situaram-se na gama dos meso e macroporos. Pela análise da distribuição do volume de poros (Tabela 3.2), observa-se que estes carvões são predominantemente macroporosos: carvão 1 com um volume macroporoso de 89,9%; carvão 3 com um volume macroporoso de 86,4%.

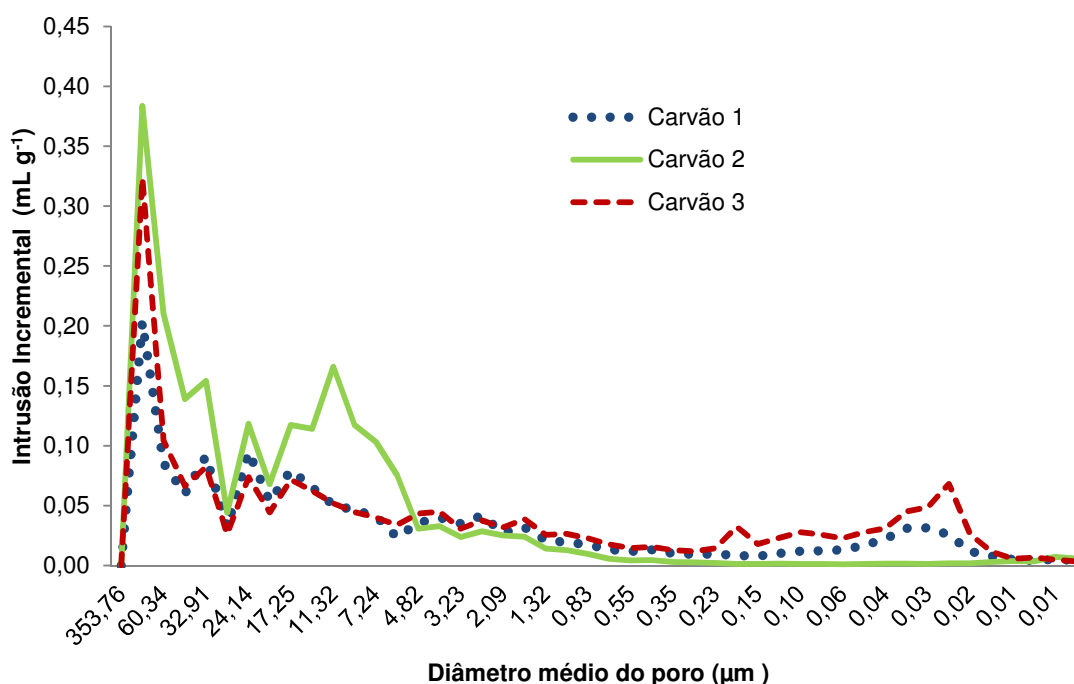


Figura 3.1 - Intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro médio de poro – determinação por porosimetria de mercúrio [159].

De acordo com estes resultados pode-se concluir que os carvões que resultaram da co-pirólise de misturas com pneus (carvões 1 e 3), apresentaram as melhores características texturais, ainda que baixas. Os carvões que resultam da pirólise de pneus são constituídos maioritariamente por negro de fumo (“carbon black”, na terminologia anglo-saxónica) e este material carbonoso caracteriza-se por apresentar superfícies porosas [56,161].

### 3.2. Ensaios de lixiviação

#### 3.2.1. Caracterização química dos eluatos

A caracterização química dos eluatos obtidos nos ensaios de lixiviação dos carvões 1, 2 e 3 encontra-se apresentada na Tabela 3.3. Para os eluatos que resultaram da lixiviação dos carvões 1, 2 e 3 foi atribuída a designação de eluato 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 3.3 - Caracterização química dos eluatos <sup>a</sup> [158].

Parâmetro	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3
pH (Escala Sørensen)	6,07	5,11	6,68
Cond. ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	451	760	347
COT ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1673	2885	204
Cl ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5,34	3,57	28,1
Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,057	<0,057	<0,057
Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,091	<0,091	<0,091
Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,119	3,99	0,244
Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,036	<0,036	<0,036
Mo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,513	8,19	1,52
Ba ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1,58	1,65	<0,758
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	593	8,35	29,5
K ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	443	256	185
Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1,34	1,09	0,152
Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,14	<0,14	<0,14
Na ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	96,1	<0,065	<0,065
Ca ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	586	879	55,8
Mg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	97,8	156	21,9
Al ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1,14	<0,869	<0,869
As ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,022	<0,022	<0,022
Se ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,024	<0,024	<0,024
Sb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,021	<0,021	<0,021
Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,004	<0,004	<0,004
Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	<0,064	<0,064	<0,064

<sup>a</sup> – Resultados em  $\text{mg kg}^{-1}$  estão expressos na base húmida .



Os eluatos dos carvões 1 e 2, que resultaram de misturas com pinho, exibiram características ligeiramente ácidas com pH's de 6,07 e 5,11, respectivamente. O pH destes eluatos foi também inferior ao pH da solução lixiviante de  $\text{CaCl}_2$  (pH 7,02) o que significa que houve lixiviação de compostos ácidos em ambos os carvões [139]. O eluato 3 apresentou um pH relativamente neutro [6,68].

A acidez dos eluatos 1 e 2 poderá estar relacionada com a decomposição térmica incompleta de matéria lenhocelulósica da biomassa e consequente incorporação de grupos funcionais ácidos nos carvões resultantes, ocorrendo a lixiviação desses grupos ácidos como, por exemplo, grupos carboxílicos e fenólicos [71]. Esta hipótese é reforçada pelo conteúdo elevado em carbono orgânico total (COT) dos eluatos 1 e 2 (Tabela 3.3).

Mukherjee et al. [162] demonstraram que o pH de carvões derivados de matéria lenhocelulósica, varia consoante a temperatura do processo de pirólise, sendo ácido para temperaturas baixas de cerca 250 °C, ligeiramente ácido para temperaturas à volta dos 400 °C e alcalino para temperaturas à volta dos 650 °C.

A condutividade dos eluatos foi superior à determinada para a solução lixiviante ( $250 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), indicando a libertação de espécies iónicas dos carvões [139]. O eluato 2 em particular, apresentou os valores mais elevados de condutividade o que significa que este carvão lixiviou maiores quantidades de sais (cloretos, sulfatos) que se dissociaram em solução. Segundo Chilton et al. [163] uma condutividade eléctrica elevada pode restringir as aplicações do carvão, com a perda de eficiência da adsorção, uma vez que os minerais presentes podem competir com a substância a ser adsorvida, ou então pode-se dar o caso desses minerais participarem na troca iónica no processo de adsorção, melhorando a eficiência de adsorção [164,165].

O eluato 3 apresentou um elevado teor de carbono inorgânico (CI) comparativamente aos eluatos 1 e 2, o que indica que o carvão 3 lixiviou quantidades significativas de carbonatos e bicarbonatos. Dado que o carvão 3 resultou de uma mistura com teor elevado de pneus, existe a possibilidade de parte desses carbonatos serem de cálcio uma vez que este metal é adicionado na forma de carbonato durante o fabrico dos pneus [59].

Os metais pesados Ni e Mo, apesar de não terem sido detectados em nenhum dos materiais sujeitos a pirólise [123], foram detectados em quantidades consideráveis no eluato 2, que resultou da lixiviação do carvão da pirólise de plásticos e pinho. O reactor onde se realizaram os ensaios de pirólise é construído com uma liga metálica de níquel-crómio-molibdénio. Considerando que durante o processo de pirólise a biomassa cria condições mais ácidas no interior do reactor, poderá ter ocorrido a libertação destes metais das paredes do reactor, originando a contaminação do carvão com estes metais.

Os metais pesados Cd, Pb, Cu, Fe, As, Se, Sb, Hg e Cr não foram detectados nos três eluatos. Relativamente ao conteúdo em metais alcalinos e alcalino-terrosos, os eluatos 1 e 2,

apresentaram quantidades consideráveis de K, Ca e Mg, sendo consistente com os valores de condutividade elevados destes eluatos.

O metal pesado Zn foi quantificado com teores elevados em particular nos eluatos 1 e 3, resultantes de carvões da pirólise de misturas com pneus. Uma possível explicação é a quantidade elevada de zinco presente nos resíduos de pneus (Tabela 2.3). Contudo, não se observa uma relação linear entre a quantidade inicial de pneus na mistura pirolisada e a concentração de zinco eluída, ou seja, a quantidade de zinco lixiviada foi superior para o carvão 1 que resultou de uma mistura com menor teor mássico de pneus.

Existem várias explicações possíveis para este facto: (i) o carácter mais hidrofóbico do carvão 3, que promove a formação de agregados nas partículas ficando disponível uma área de superfície menor; (ii) a maior acidez do carvão 1, que pode conduzir a uma maior lixiviação de Zn; (iii) a especiação deste metal, que pode ter influenciado a sua mobilidade em ambos os carvões.

Algum zinco pode estar na forma de sulfureto de zinco (ZnS), devido à sulfidação do óxido de zinco, durante o processo de vulcanização da borracha dos pneus [52,53] sendo este sulfureto metálico bastante insolúvel para valores de pH superiores a 6-7 [166].

Alguns autores [167,168] também demonstraram que a pirólise de alguns tipos de resíduos pode ter um efeito positivo na imobilização de metais pesados nos carvões obtidos. Também a estrutura porosa dos carvões pode restringir a lixiviação de alguns metais pesados [139].

### 3.2.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos

Os resultados da caracterização ecotoxicológica, dos eluatos dos carvões são apresentados na Tabela 3.4. A inibição da bioluminescência da *Vibrio Fischeri* foi avaliada para períodos de exposição de 5, 15 e 30 min.

Tabela 3.4 - Ecotoxicidade dos eluatos para a bactéria *Vibrio fischeri*, para períodos de exposição de 5, 15 e 30 min.

Eluato	CE <sub>50</sub> (%) (v/v)		
	5 min	15 min	30 min
1	66,7	13,5	7,29
2	> 100	> 100	> 100
3	> 100	74,1	35,6

O eluato 1 apresentou os níveis de ecotoxicidade mais elevados, tendo-se obtido, logo a partir dos 5 min, um CE<sub>50</sub> de 66,7% (v/v). O eluato 2 não apresentou ecotoxicidade significativa para nenhum dos tempos de exposição ensaiados.

O eluato 3 apresentou níveis de ecotoxicidade significativos para os períodos de exposição de 15 e 30 min, observando-se um CE<sub>50</sub> de 74,1% (v/v) e de 35,6% (v/v) respectivamente.

### 3.3. Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões

#### 3.3.1. Classificação dos carvões de acordo com o critério SCT

Os resultados obtidos pela aplicação do critério SCT [146] aos dados ecotoxicológicos dos eluatos são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Caracterização ecotoxicológica de acordo com o critério (SCT).

Eluato	Ecotoxicidade (UT)		
	5 min	15 min	30 min
1	1,5	7,4	13,72
2	<1	<1	<1
3	<1	1,35	2,81

Os eluatos 1 e 3 apresentaram os níveis de ecotoxicidade mais elevados. O eluato 1 apresentou uma ecotoxicidade significativa (classe 2) para os períodos de exposição de 5 e 15 min. No entanto, para um período de exposição de 30 min, o eluato passou a apresentar uma ecotoxicidade elevada (classe 3).

O eluato 3 apresentou uma ecotoxicidade significativa apenas para 15 e 30 min de exposição, uma vez que os valores de UT situaram-se no intervalo compreendido entre 1 e 10 (classe 2).

Relativamente ao eluato 2, este apresentou ecotoxicidade não significativa para todos os períodos de exposição, dado que os valores de UT foram inferiores a 1 (classe 1).

#### 3.3.2. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE

##### ➤ Critério químico

A proposta francesa CEMWE [147] define valores limite para alguns dos metais pesados incluídos neste trabalho. A concentração dos metais nos lixiviados e os valores limites definidos na respectiva proposta são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Caracterização química de acordo com o regulamento francês (CEWME).

Metais (mg L <sup>-1</sup> )	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	CEWME (mg L <sup>-1</sup> )
Cd	<0,006	<0,006	<0,006	0,2
Cr	<0,006	<0,006	<0,006	0,5
Cu	<0,004	<0,004	<0,004	0,5
Pb	<0,009	<0,009	<0,009	0,5
Zn	59,3	0,835	2,95	2
As	<0,002	<0,002	<0,002	0,05
Hg	<0	<0	<0	0,05
Ni	<0,012	0,399	0,024	0,5

Comparando a caracterização química dos eluatos com os valores limite definidos pelo critério químico CEMWE, pode-se concluir que:

- todos os eluatos apresentaram valores de Cd, Cr, Cu, Pb, As, Hg e Ni inferiores aos respectivos valores limite;
- os eluatos 1 e 3 apresentaram concentrações de zinco (Zn) superiores ao valor limite;
- o eluato 2 apresentou concentrações de zinco (Zn) inferiores ao valor limite.

Tendo em conta apenas o critério químico, os carvões 1 e 3 são classificados como tóxicos e o carvão 2 como não tóxico.

➤ **Critério ecotoxicológico**

O valor limite definido na proposta francesa para a *V. fischeri* ( $CE_{50}$  30 min) é  $\leq 10\%$  (v/v). Comparando os resultados da caracterização ecotoxicológica com este valor limite pode-se concluir que:

- o eluato 1 apresentou valores de  $CE_{50}$  (30 min) inferiores ao limite fixado no critério CEMWE;
- os eluatos 2 e 3 apresentaram valores de  $CE_{50}$  (30 min) superiores ao limite fixado nesse critério.

Tendo em conta o critério CEMWE, o carvão 1 é classificado como ecotóxico e os carvões 2 e 3 como não ecotóxicos.

### **3.3.3. Perspectiva geral sobre a classificação dos carvões**

Do ponto de vista do critério biológico, a proposta francesa CEMWE e o sistema SCT apresentaram uma resposta similar em termos da identificação da amostra que apresentou o maior risco ecotoxicológico. Em ambos os sistemas, o carvão 1 pode ser classificado como ecotóxico.

O carvão 2 foi classificado como não ecotóxico ou de ecotoxicidade não significativa para ambos os sistemas de classificação. Relativamente ao carvão 3, segundo a proposta francesa CEMWE, este carvão pode ser classificado como não ecotóxico, enquanto no sistema SCT, este carvão é considerado como tendo ecotoxicidade significativa.

Do ponto de vista do critério químico, abrangido apenas pela proposta francesa (CEMWE), os carvões 1 e 3, podem ser classificados como tóxicos. A toxicidade encontra-se associada à presença de zinco. O carvão 2 pode ser classificado como não tóxico.

A classificação dos três carvões em função dos critérios SCT e CEMWE, são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões de acordo com o critério SCT e CEMWE.

Critérios biológicos	Carvões		
	1	2	3
<b>SCT</b>	Ecotoxicidade elevada	Ecotoxicidade não significativa	Ecotoxicidade significativa
<b>CEMWE</b>	Ecotóxico	Não ecotóxico	Não ecotóxico
Critério químico	Carvões		
	1	2	3
<b>CEMWE</b>	Tóxico	Não tóxico	Tóxico

### 3.4. Análise da correlação estatística entre os parâmetros químicos e ecotoxicológicos

Foi estudada a correlação entre os parâmetros químicos, bem como a correlação entre estes e os parâmetros ecotoxicológicos. Utilizou-se, para o efeito, o coeficiente de correlação de Pearson, para se determinar possíveis relações entre os diversos parâmetros que possam explicar os níveis de toxicidade e ecotoxicidade dos eluatos dos carvões.

Os resultados desta análise de correlação são apresentados na Tabela 3.8. As correlações que foram consideradas estatisticamente significativas, para um nível de significância de  $p < 0,05$ , encontram-se apresentadas a negrito.

Observou-se uma correlação positiva significativa entre o Mg e o carbono orgânico total (COT), sugerindo que a mobilidade deste metal está fortemente associada à libertação de carbono orgânico dos carvões. Previamente, foi referido que os carvões que resultaram da pirólise com misturas que continham pinho podem ter incorporado funcionalidades orgânicas na sua matriz, pelo que é provável que o Mg tenha formado complexos com esses grupos polares orgânicos.

O Ba, apresentou uma correlação negativa significativa com o carbono inorgânico (CI), o que é consistente com o facto dos carbonatos de bário serem sais de muito reduzida solubilidade.

O Zn, Al e Na, apresentaram uma correlação positiva significativa entre si e uma correlação negativa significativa com os  $CE_{50}$  (%) para o período de exposição de 5 min.

Como foi discutido anteriormente, os eluatos 1 e 3 apresentaram ecotoxicidade para a *V.fischeri*, ao contrário do eluato 2 (Tabela 3.4). O eluato 1 em particular, apresentou os níveis de ecotoxicidade mais elevados e foi o único eluato com quantidades detectáveis de Na e Al e com concentrações bastante elevadas de Zn.

O Na não terá aparentemente contribuído para a elevada ecotoxicidade do eluato 1, uma vez que os ensaios ecotóxicos foram realizados com uma bactéria marinha (*Vibrio fischeri*) num meio com NaCl e esta, por sua vez, é relativamente tolerante ao sódio.

O Al possivelmente também não terá contribuído para os elevados níveis de ecotoxicidade devido às baixas concentrações encontradas no eluato 1 [169,170]. Por outro lado, é sabido que pequenas concentrações de Zn podem causar um efeito tóxico para a bactéria *Vibrio fischeri* [171,172].

Tendo em conta que os eluatos 1 e 3 apresentaram em comum apenas concentrações de Zn susceptíveis de causar ecotoxicidade à *Vibrio fischeri*, este metal poderá ter sido a causa principal dos níveis de ecotoxicidade observados.

Para confirmar a suspeita da contribuição do Zn para os resultados de ecotoxicidade obtidos foram realizados estudos cujos resultados serão apresentados de seguida.

Tabela 3.8 - Coeficiente de correlação de Pearson entre os parâmetros químicos e ecotoxicológicos nos eluatos dos carvões 1,2 e 3 [158].

	pH	Cond.	COT	Cl	Ni	Mo	Ba	Zn	K	Mn	Na	Ca	Mg	Al	CE <sub>50</sub> 5 min	CE <sub>50</sub> 15 min	CE <sub>50</sub> 30 min
<b>pH</b>	1,0000																
<b>Cond.</b>	-0,9886	1,0000															
<b>COT</b>	-0,9833	0,9448	1,0000														
<b>Cl</b>	0,8327	-0,7398	-0,9195	1,0000													
<b>Ni</b>	-0,9115	0,9630	0,8216	-0,5313	1,0000												
<b>Mo</b>	-0,8696	0,9340	0,7653	-0,4507	0,9957	1,0000											
<b>Ba</b>	-0,8359	0,7438	0,9218	<b>-1,0000</b>	0,5363	0,4560	1,0000										
<b>Zn</b>	0,1593	-0,3061	0,0229	-0,4141	-0,5512	-0,6259	0,4087	1,0000									
<b>K</b>	-0,1411	-0,0095	0,3188	-0,6657	-0,2784	-0,3660	0,6613	0,9549	1,0000								
<b>Mn</b>	-0,5953	0,4676	0,7315	-0,9406	0,2122	0,1210	0,9386	0,6984	0,8795	1,0000							
<b>Na</b>	0,1277	-0,2755	0,0548	-0,4429	-0,5242	-0,6007	0,4376	<b>0,9995</b>	0,9639	0,7209	1,0000						
<b>Ca</b>	-0,9574	0,9031	0,9940	-0,9571	0,7540	0,6901	0,9588	0,1325	0,4209	0,8019	0,1641	1,0000					
<b>Mg</b>	-0,9793	0,9377	<b>0,9998</b>	-0,9275	0,8095	0,7517	0,9297	0,0438	0,3386	0,7456	0,0757	0,9960	1,0000				
<b>Al</b>	0,1277	-0,2755	0,0548	-0,4429	-0,5242	-0,6007	0,4376	<b>0,9995</b>	0,9639	0,7209	<b>1,0000</b>	0,1641	0,0757	1,0000			
<b>CE<sub>50</sub> 5 min</b>	-0,1277	0,2755	-0,0548	0,4429	0,5242	0,6007	-0,4376	<b>-0,9995</b>	-0,9639	-0,7209	<b>-1,0000</b>	-0,1641	-0,0757	<b>-1,0000</b>	1,0000		
<b>CE<sub>50</sub> 15 min</b>	-0,4110	0,5435	0,2384	0,1626	0,7495	0,8075	-0,1568	-0,9655	-0,8445	-0,4878	-0,9566	0,1303	0,2180	-0,9566	0,9566	1,0000	
<b>CE<sub>50</sub> 30 min</b>	-0,7641	0,8525	0,6341	-0,2791	0,9618	0,9830	0,2847	-0,7585	-0,5308	-0,0634	-0,7373	0,5454	0,6178	-0,7373	0,7373	0,9021	1,0000

### 3.5. Lavagem dos carvões com EDTA Dissódico

#### 3.5.1. Caracterização química e ecotoxicológica dos eluatos

Após a realização do estudo da correlação dos parâmetros químicos e ecotoxicológicos, determinou-se que os níveis de ecotoxicidade apresentados pelos eluatos 1 e 3 se devia, possivelmente, na sua grande maioria às concentrações de Zn que esses eluatos apresentavam. Com o objectivo de se reduzir a concentração de Zn no carvão foi realizado um tratamento dos carvões 1 e 3 com ácido etileno diamino tetracético (EDTA) dissódico.

O carvão 2 não foi sujeito ao tratamento com EDTA dissódico, dado que não apresentou ecotoxicidade.

Tanto quanto é do conhecimento da autora da presente dissertação, não existem estudos que reportem a lavagem de carvões de pirólise com EDTA, sendo a primeira vez que é aplicada esta estratégia. A escolha deste agente quelante sintético foi baseada na sua elevada afinidade para o zinco, o elemento metálico possivelmente causador da ecotoxicidade demonstrada pelos eluatos dos carvões 1 e 3 [150,152,153].

No entanto, já foi relatado em alguns estudos que o EDTA é um agente quelante não específico, podendo ocorrer também a extracção de outros catiões que existam em maiores quantidades no material que é sujeito ao tratamento com este agente quelante [173].

A Tabela 3.9 apresenta as quantidades de metais que foram removidos pela solução de EDTA Dissódico.

Estes resultados mostram que, para além do Zn os componentes que foram extraídos em maiores quantidades foram o Ca, o Mg e o K, os quais são metais que têm também afinidade para o EDTA [173-175].

Tabela 3.9 - Concentração de metais extraídos dos carvões 1 e 3 pela solução de EDTA Dissódico.

<b>Metal (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Eluato EDTA 1</b>	<b>Eluato EDTA 3</b>
<b>Zn</b>	1021	10134
<b>Cu</b>	<0,362	1,23
<b>Ni</b>	<1,20	5,57
<b>K</b>	156	500
<b>Mn</b>	<0,430	2,03
<b>Fe</b>	21,6	118
<b>Ca</b>	512	1517
<b>Mg</b>	59,7	196



O teor de cinzas nos carvões lavados com EDTA também foi determinado de acordo com a metodologia descrita em 2.5.1. Como se pode observar na Tabela 3.10 a remoção de matéria mineral pelo agente quelante não foi muito acentuada.

Tabela 3.10 - Determinação do teor em cinzas dos carvões lavados com EDTA.

	Carvão 1	Carvão 3
<b>Teor de cinzas (% m/m)</b> (antes da lavagem com EDTA)	3,66	8,68
<b>Teor de cinzas (% m/m)</b> (após lavagem com EDTA)	3,16	5,32

Os carvões lavados com a solução de EDTA foram submetidos a novos ensaios de lixiviação de acordo com a norma ISO/TS 21268-2 [144] e os eluatos obtidos foram analisados para o parâmetro pH, concentração de Zn e ecotoxicidade, de modo a avaliar-se a possível contribuição deste metal para os níveis de ecotoxicidade dos eluatos. A Tabela 3.11 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.11 - Caracterização química e ecotoxicológica dos eluatos dos carvões 1 e 3 após estes terem sido lavados com EDTA [158].

Parâmetro	Eluato 1	Eluato 3
<b>pH</b>	5,77	6,38
<b>Zn (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	24,8	3,59
<b>Concentração efectiva</b> <b>CE<sub>50</sub> (%) (v/v)</b>		
<b>5 min</b>	> 100	> 100
<b>15 min</b>	> 100	> 100
<b>30 min</b>	49,8	> 100

A variação do pH em relação aos primeiros ensaios de lixiviação não foi significativa, podendo-se concluir que este parâmetro não influenciou a mobilidade do Zn. Relativamente à quantidade de Zn libertada, observou-se um decréscimo de 95,8% para o carvão 1 e de 87,8%, para o carvão 3, nos respectivos eluatos, demonstrando que a lavagem com EDTA foi eficiente na remoção de Zn dos carvões.

O eluato 1 apresentou uma ecotoxicidade significativa para o período de exposição de 30 min observando-se um CE<sub>50</sub> de 49,8% (v/v). No eluato 3 não foi detectada ecotoxicidade significativa, em todos os períodos de exposição.

Comparando os resultados obtidos neste ensaio de lixiviação com os resultados dos eluatos do primeiro ensaio (Tabela 3.4), observou-se uma diminuição considerável da ecotoxicidade dos eluatos 1 e 3, o que é consistente com a diminuição acentuada da concentração de Zn nos eluatos.

### 3.5.2. Classificação dos carvões de acordo com o critério (SCT)

Os resultados obtidos pela aplicação do critério SCT aos dados ecotoxicológicos dos eluatos dos carvões tratados com EDTA são apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Caracterização ecotoxicológica dos eluatos, após lavagem dos carvões com EDTA de acordo com o critério SCT.

Eluato	Ecotoxicidade (UT)		
	5min	15min	30min
1	<1	<1	2,04
3	<1	<1	<1

O eluato 1 não apresentou efeitos ecotóxicos significativos para a *V.fisheri*, para os períodos de exposição de 5 e 15 min. Apenas para um período de exposição de 30 min, se pode considerar que o eluato 1 apresentou ecotoxicidade significativa (classe 2). O eluato 3 apresentou níveis de ecotoxicidade não significativos para todos os períodos de exposição (classe 1).

Comparativamente com os resultados dos primeiros ensaios (Tabela 3.4), verifica-se que o decréscimo substancial da concentração de Zn nos eluatos levou à diminuição da ecotoxicidade dos mesmos.

### 3.5.3. Classificação dos carvões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE.

#### ➤ Critério químico

Na Tabela 3.13 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização química dos eluatos 1 e 3, bem como o valor limite definido na proposta francesa CEMWE, para o metal Zn.

Tabela 3.13 - Caracterização química dos eluatos, após lavagem dos carvões com EDTA de acordo com o regulamento francês CEMWE.

Metal (mg L <sup>-1</sup> )	Eluato 1	Eluato 3	CEWME (mg L <sup>-1</sup> )
Zn	2,48	0,359	2

Comparando a caracterização química dos eluatos com os valores limite definidos pelo critério químico CEMWE para o metal Zn pode-se concluir que:

- o eluato 1 apresentou concentrações de Zn superiores ao valor limite;
- o eluato 3 apresentou concentrações de Zn inferiores ao valor limite.

Tendo em conta apenas o critério químico, o carvão 1 é classificado como tóxico e o carvão 3 como não tóxico.

➤ **Critério ecotoxicológico**

O valor limite ecotoxicológico, definido na proposta francesa para a *V. fischeri* ( $CE_{50}$  30 min) é  $\leq 10\%$  (v / v).

Comparando os resultados da caracterização ecotoxicológica com este valor limite pode-se concluir que:

- Os eluatos 1 e 3 apresentaram valores de  $CE_{50}$  (30min) superiores ao limite fixado no critério francês ( $\leq 10\%$ ).

Tendo em conta o critério ecotoxicológico os carvões 1 e 3 são classificados como não ecotóxicos.

### 3.5.4. Perspectiva geral sobre a classificação dos carvões

Do ponto de vista do critério biológico, a proposta francesa (CEMWE) e o sistema SCT, apresentaram uma resposta similar em termos da identificação da amostra que apresentou o menor risco ecotoxicológico. Ambos os sistemas, consideram que o carvão 3 pode ser classificado como não ecotóxico.

O carvão 1, segundo a proposta francesa (CEMWE), pode ser classificado como não ecotóxico, enquanto no sistema SCT, este carvão é considerado como tendo ecotoxicidade significativa.

Do ponto de vista do critério químico abrangido apenas pela proposta francesa (CEMWE), o carvão 1 pode ser classificado como tóxico, sendo a toxicidade associada à presença de Zn. O carvão 3 pode ser classificado como não tóxico.

Estes resultados apoiam que uma das principais causas para a elevada toxicidade destes carvões poderá estar relacionada com o elevado conteúdo em Zn presente nos carvões 1 e 3, o que se reflectiu nos eluatos dos mesmos.

A classificação dos carvões 1 e 3 em função dos critérios SCT e CEMWE, são apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 - Classificação da toxicidade e ecotoxicidade dos carvões lavados com EDTA, de acordo com o critério SCT e CEMWE.

Critérios biológicos	Carvões	
	1	3
SCT	Ecotoxicidade significativa	Ecotoxicidade não significativa
CEMWE	Não ecotóxico	Não ecotóxico
Critério químico	Carvões	
	1	3
CEMWE	Tóxico	Não tóxico

### 3.6. Ensaio de adsorção

#### 3.6.1. Efeito da variação do pH

Um parâmetro que tem sido identificado como uma das variáveis mais importantes no processo de adsorção de metais pesados é o pH do meio. O pH inicial do meio de adsorção está relacionado com os mecanismos de adsorção e afecta: (i) a especiação dos iões dos metais e a sua “disponibilidade” para a adsorção; (ii) a carga eléctrica à superfície do adsorvente; (iii) a interacção (física e química) entre os metais e os sítios activos na superfície do adsorvente [2,4,65].

Para se determinar a influência do pH no processo de adsorção de iões  $\text{Pb}^{2+}$ , o pH inicial da solução foi ajustado para o intervalo entre 2,0 a 9,0. Os resultados obtidos são ilustrados na Figura 3.2.

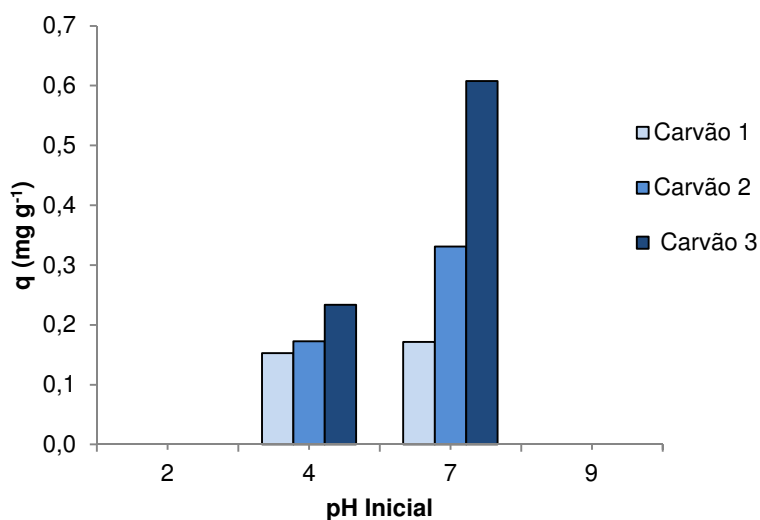


Figura 3.2 - Capacidade de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  pelos carvões 1, 2, e 3 em função do pH: Volume da solução: 50 mL; concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ : 5 mg L<sup>-1</sup>; massa de carvões: 0,2 g; tempo de contacto: 24h [159].

A Figura 3.2, mostra que a capacidade de adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  variou à medida que o pH da solução aumentou de 2 a 9. Para condições de elevada acidez (pH 2,0) e condições alcalinas (pH 9,0) não ocorreu adsorção de chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), tendo-se verificado no entanto que com o aumento do pH para condições menos ácidas o processo de adsorção ocorreu com alguma intensidade.

A não ocorrência de adsorção para pH igual a 2 pode estar relacionada com o aumento da densidade de carga positiva sobre a superfície dos carvões 1, 2 e 3, afectando a ligação dos iões  $\text{Pb}^{2+}$  (também carregados positivamente) à superfície dos adsorventes [2,65]. Adicionalmente os iões  $\text{H}^+$  competem com os iões  $\text{Pb}^{2+}$  pelos sítios activos na superfície do adsorvente [2].

A pH igual a 9 verificou-se a ocorrência de precipitação, provocada pela formação de complexos entre os iões  $\text{OH}^-$  e os iões  $\text{Pb}^{2+}$ , dando origem a espécies com baixa solubilidade tais como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , [22] (Figura 3.3).

Para valores de pH entre 4 e 7 a adsorção aumentou possivelmente devido: (i) à redução da competição dos iões  $\text{H}^+$  pelos sítios activos na superfície do adsorvente; (ii) aumento da carga negativa na superfície do adsorvente, à medida que o pH do meio aumentou; (iii) às espécies dominantes de chumbo para o intervalo de pH 4-7, estarem predominantemente na forma de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  (Figura 3.3) [65,176] formas mais favoráveis para a adsorção.

Como foi referido anteriormente, um aspecto que deve ser considerado é a especiação do metal na solução (Figura 3.3), que é também dependente do pH. Para valores de pH <6, os iões de  $\text{Pb}^{2+}$ , são as espécies predominantes. Para valores de pH entre 8-9, o chumbo está maioritariamente na forma de  $\text{PbOH}^+$ . Para pH >9 formam-se espécies de hidróxidos de baixa solubilidade como o  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

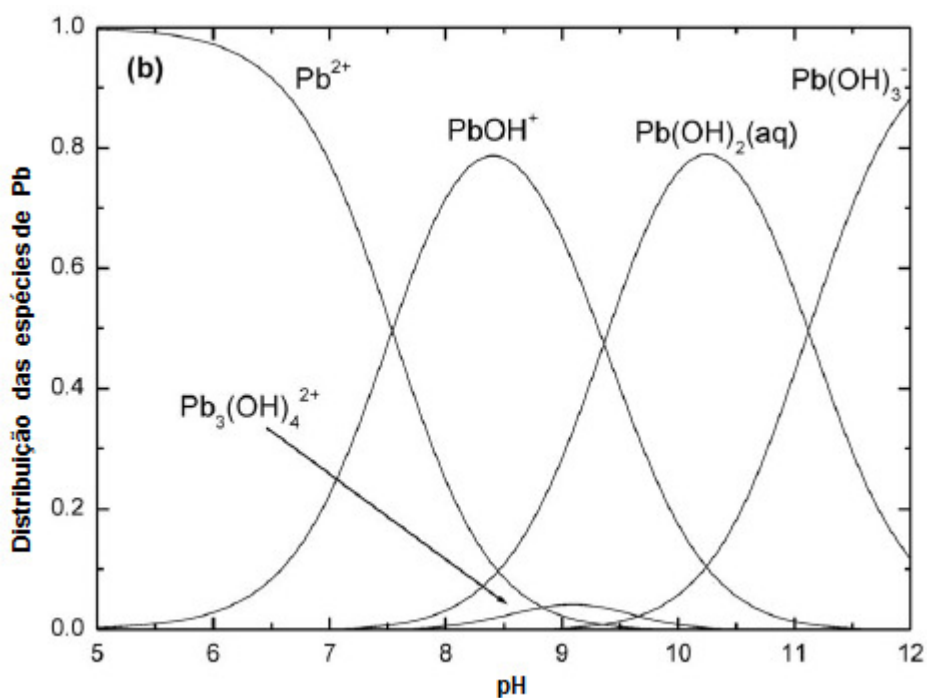


Figura 3.3 - Diagrama de especiação do  $\text{Pb}^{2+}$  em função do pH [177].

Estudos relativos ao pH óptimo para a adsorção de iões de  $\text{Pb}^{2+}$  com adsorventes carbonosos relatam valores de pH para intervalos entre 4-8, similares e comparáveis aos obtidos neste trabalho [2,22,56,65,66].

Com base nos resultados obtidos, foi definido que o pH da solução inicial de chumbo seria ajustado para 6,0 na realização dos ensaios subsequentes.

### 3.6.2. Efeito do tempo de contacto

A capacidade de adsorção de chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) pelos carvões 1, 2 e 3 em função do tempo de contacto, está ilustrada na Figura 3.4. Os desvios-padrão associados a cada valor médio estão também apresentados na mesma figura.

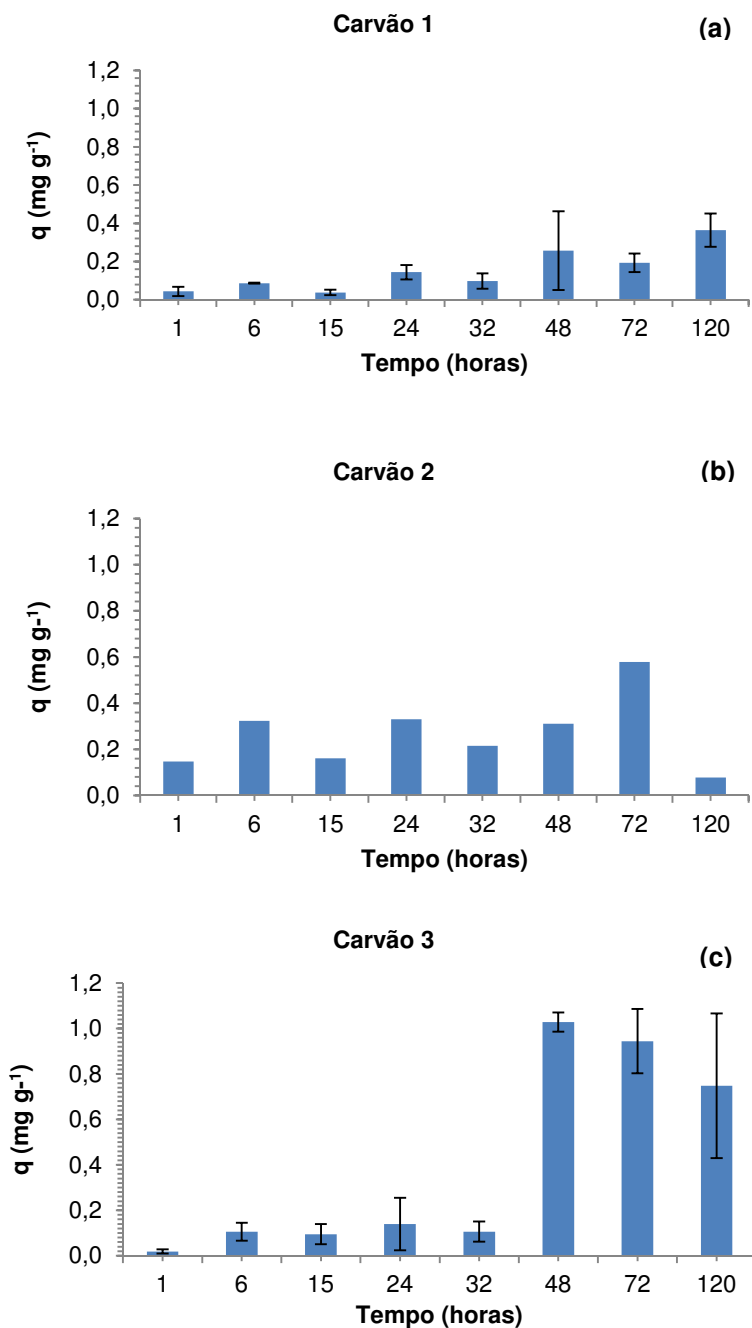


Figura 3.4 - Efeito da variação do tempo de contacto na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  nos carvões 1 (a) 2 (b) e 3 (c): Tempo de contacto: 1-120 h; concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ :  $5\text{ mg L}^{-1}$ ; massa de carvões: 0,2 g; volume da solução: 50 mL; pH inicial: 6,0 [159].

De uma forma geral, a quantidade adsorvida de  $Pb^{2+}$  foi maior para tempos de contacto mais prolongados. Pode observar-se que:

- (i) A quantidade de iões  $Pb^{2+}$  adsorvida para o carvão 1 aumentou até ao período de 48 h. Após este período ocorreu um decréscimo de adsorção às 72 h, registando-se novamente um aumento de adsorção para um tempo de contacto de 120 h (33,4%). Estes resultados indicam que possivelmente este carvão necessita de tempos muito prolongados para que seja atingida a sua capacidade máxima de adsorção, sendo o processo de adsorção muito lento;
- (ii) Para o carvão 2 verificou-se que o máximo de capacidade de adsorção foi atingido às 72 h (56,4%). Após este período ocorre um decréscimo de adsorção. Possivelmente para tempos muito prolongados, como as 120 h, o fenómeno predominante deverá ser a dessorção;
- (iii) Relativamente ao carvão 3, até ao período de 32 h, parece ter ocorrido algum tipo de barreira à adsorção, dado que o fenómeno de adsorção ocorreu lentamente. Ao fim deste tempo, algum fenómeno ocorreu ou o mecanismo de adsorção alterou-se o que fez aumentar significativamente a capacidade de adsorção do carvão. Para este carvão o máximo da capacidade de adsorção foi atingido às 48 h (87,6%). A percentagem de remoção obtida no processo de adsorção permite que seja cumprido o valor limite de emissão de chumbo legislado [25].

As diferentes cinéticas de adsorção dos carvões para os iões  $Pb^{2+}$  deve-se, possivelmente, à distribuição e natureza dos grupos activos presentes nos adsorventes e ao modo como ocorre a interacção entre os iões  $Pb^{2+}$  e esses sítios activos na superfície dos adsorventes.

O estudo detalhado da cinética de adsorção será apresentado mais adiante. Tendo em conta que o carvão 3 foi o que apresentou melhor desempenho na adsorção, o que se reflectiu nas capacidades de adsorção mais elevadas, este carvão foi usado como referência para a escolha do tempo de contacto óptimo que foi definido como sendo as 48 h.

### 3.6.3. Efeito da variação da concentração inicial de chumbo

A adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  para os carvões 1, 2 e 3, em função da concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ , numa gama de 5 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ , é apresentada na Figura 3.5. Os desvios-padrão associados a cada ponto experimental são também apresentados na Figura 3.5.

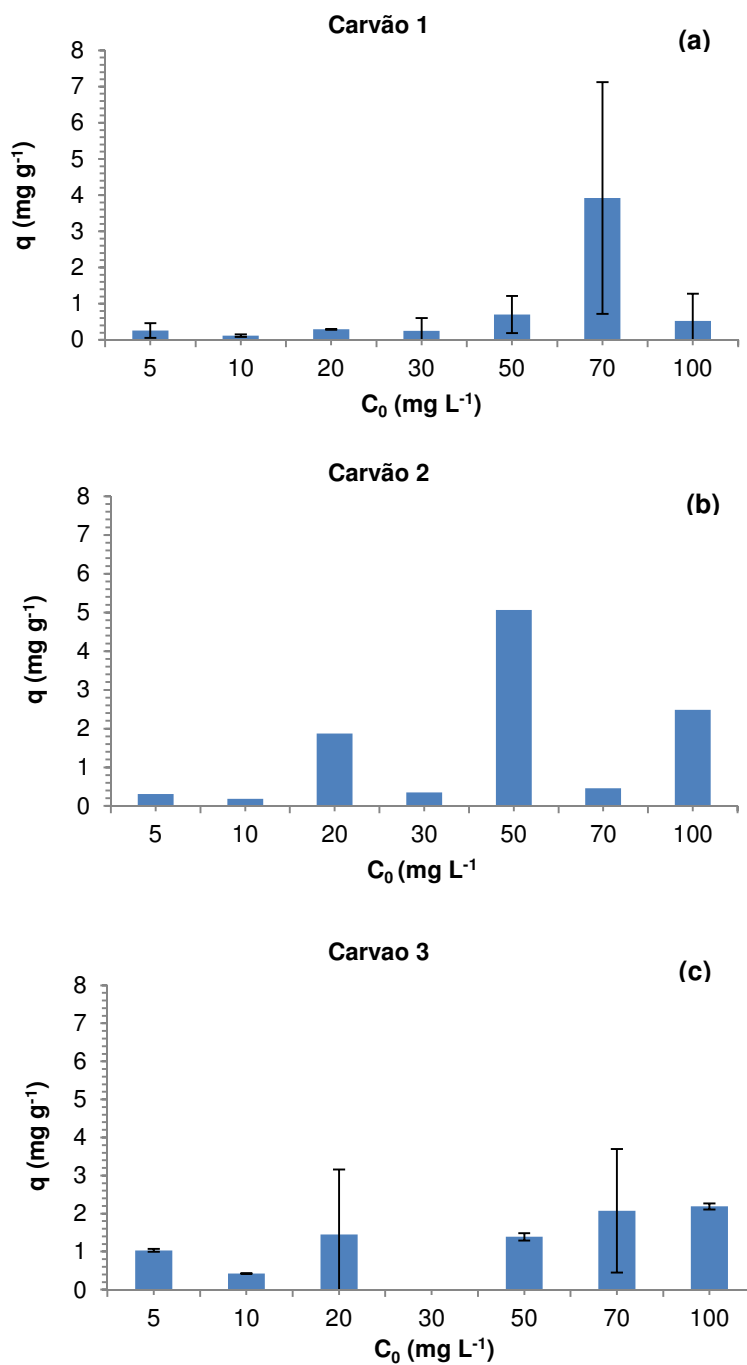


Figura 3.5 - Efeito da variação da concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$  para os carvões 1 (a) 2 (b) e 3 (c): Concentrações iniciais de  $\text{Pb}^{2+}$ : 5-100  $\text{mg L}^{-1}$ ; massa de carvões: 0,2 g; volume da solução: 50 mL; pH inicial 6,0; tempo de contacto 48 h [159].



De uma forma geral observou-se, para os três carvões que a tendência é de os valores de  $q$  aumentarem com o aumento da concentração inicial ( $C_0$ ) dos iões  $Pb^{2+}$ . Uma razão provável é a de que o aumento do gradiente de concentração, promove uma força adicional importante para superar a resistência à transferência de massa entre as fases aquosa e sólida [178].

A Figura 3.5 mostra que, com o aumento da concentração inicial de  $Pb^{2+}$  de  $5\text{mg L}^{-1}$  para  $100\text{mg L}^{-1}$  a quantidade adsorvida de  $Pb^{2+}$  aumentou para os três carvões, num tempo de exposição de 48 h: para o carvão 1 ocorreu um aumento de  $0,256\text{mg g}^{-1}$  para  $0,527\text{mg g}^{-1}$ ; para o carvão 2 ocorreu um aumento de  $0,311\text{mg g}^{-1}$  para  $2,486\text{mg g}^{-1}$ ; para o carvão 3 ocorreu um aumento de  $1,031\text{mg g}^{-1}$  para  $2,187\text{mg g}^{-1}$ .

Para concentrações iniciais maiores, os locais disponíveis para a adsorção diminuem e, conseqüentemente, a eficiência de remoção de  $Pb^{2+}$  (expressa em percentagem) diminui (Tabela 3.15). Isto pode ser explicado pelo facto de todos os adsorventes terem um número limitado de locais activos, os quais ficam saturados a uma determinada concentração do adsorvato [68].

Tabela 3.15 - Efeito da variação da concentração inicial de chumbo na percentagem de adsorção de  $Pb^{2+}$  [159].

$C_0\text{ Pb}^{2+}\text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	Remoção de $Pb^{2+}$ (%)		
	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
5	22,6	32,6	87,6
10	4,72	7,64	17,6
20	6,12	40,5	31,0
30	3,55	4,94	0,0
50	5,41	42,4	11,1
70	24,2	2,86	11,7
100	2,13	10,3	9,14

A grande variabilidade dos desvios padrões obtidos nos três carvões sugere que a força motriz associada ao aumento da concentração inicial de  $Pb^{2+}$ , pode não ser a única explicação. Estas variações podem também estar relacionadas com o facto de a pH 6,0 as espécies de chumbo estarem predominantemente em equilíbrio na forma de  $Pb^{2+}$  e  $Pb(OH)^+$  e a concentrações muito elevadas de chumbo a tendência para existir a espécie  $Pb(OH)^+$  é maior [179], o que é desfavorável para a adsorção. O estudo detalhado das isotérmicas de adsorção será apresentado mais adiante.

### 3.6.4. Efeito da variação da massa do material adsorvente

O efeito da dose de adsorvente (carvões 1, 2 e 3) na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  pode ser observado na Figura 3.6. Foram testadas as seguintes massas de carvão: 0,1 g; 0,2 g; 0,5 g; 1,0 g e 1,5 g que correspondem a razões massa/líquido de 2 g L<sup>-1</sup>; 4 g L<sup>-1</sup>; 10 g L<sup>-1</sup>; 20 g L<sup>-1</sup> e 30 g L<sup>-1</sup> respectivamente.

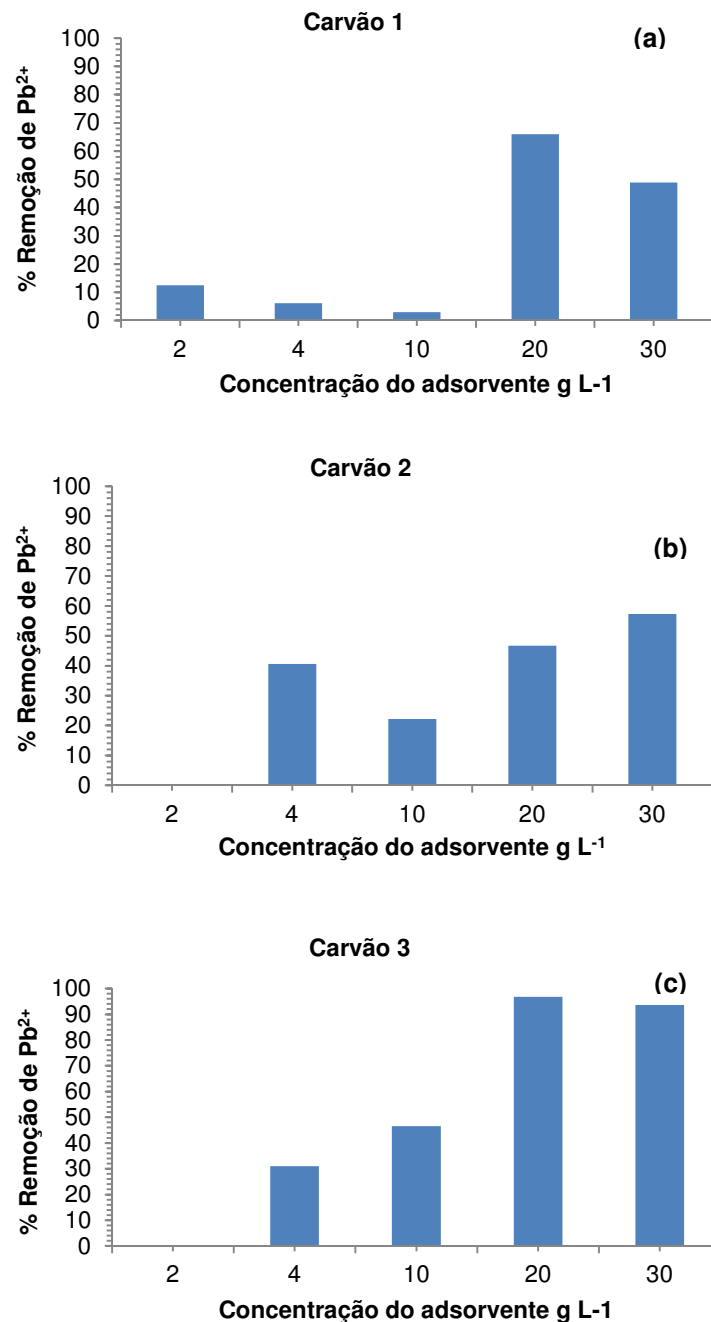


Figura 3.6 - Efeito da variação da dose de adsorvente para os carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c): Razões massa/líquido: 2 – 30 g L<sup>-1</sup>; concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ : 20 mg L<sup>-1</sup>; volume de solução: 50 mL; pH inicial 6,0; tempo de contacto: 48 h [159].

Através da Figura 3.6 é possível concluir-se que, de um modo geral, a percentagem de remoção aumentou com o incremento da massa dos carvões. Para o carvão 1 obteve-se a percentagem máxima de remoção (66,0%), para a razão de 20 g L<sup>-1</sup>. Este facto pode ser atribuído ao acréscimo de sítios livres disponíveis para adsorção, aumentando desta forma a percentagem de remoção do metal. Por outro lado, para doses maiores deste carvão (30 g L<sup>-1</sup>) observou-se uma diminuição na percentagem de remoção. Uma possível explicação é ter ocorrido agregação das partículas do carvão, aumentando a sua hidrofobicidade, o que foi confirmado visualmente tendo resultado numa diminuição da área de superfície exposta para a adsorção.

Vários autores observaram também este efeito de agregação ao estudarem a adsorção de iões metálicos em bio-adsorventes [180-182].

Para o carvão 2 obteve-se a percentagem máxima de remoção (57,2%) para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup>. Para o carvão 3, obteve-se a percentagem máxima de remoção (98,9%) também para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup>, permitindo deste modo que no processo de adsorção seja cumprido o valor limite de emissão de chumbo legislado [25].

Em ambos os carvões ocorreu um aumento da eficiência da remoção de Pb<sup>2+</sup> com o aumento da massa de carvões, sugerindo a existência de uma maior disponibilidade de sítios activos de adsorção.

Embora a percentagem de remoção de chumbo tenha aumentado com o aumento da massa dos carvões, os valores da capacidade de adsorção (g) variaram, não sendo significativamente mais elevados para maiores massas de carvões (Tabela 3.16).

Este facto poderá ser explicado: pela agregação das partículas, ocorrendo uma diminuição da área de superfície disponível como já anteriormente explicado.

Tabela 3.16 - Efeito da variação da massa de adsorvente na capacidade de adsorção [159].

Dose (g L <sup>-1</sup> ) de adsorvente	Capacidade de adsorção do Pb <sup>2+</sup> (q em mg g <sup>-1</sup> )		
	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
2	1,18	0,000	0,000
4	0,293	1,87	1,45
10	0,059	0,457	0,951
20	0,671	0,480	1,02
30	0,332	0,409	0,664

### 3.6.5. Isotérmicas de adsorção

A análise dos dados de equilíbrio de adsorção a partir de uma equação matemática específica é de grande importância para comparar diferentes materiais sob diferentes condições operacionais. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich, têm sido extensivamente aplicadas para este propósito [181].

Os estudos de equilíbrio de adsorção do metal  $Pb^{2+}$  foram realizados através da aplicação dos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, nas suas formas não lineares. Ambos os modelos consideram o  $q_e$  como função de  $C_{eq}$ , correspondendo à distribuição dos iões metálicos no equilíbrio entre as fases aquosa e sólida com o aumento da concentração inicial  $C_0$ . Os cálculos de modelação das isotérmicas foram realizados de acordo com a metodologia descrita na secção 2.9.6.1.

Os modelos foram ajustados aos resultados obtidos no ensaio do estudo do efeito da concentração inicial de  $Pb^{2+}$  (secção 3.6.3.) com o objectivo de se determinar a capacidade máxima de adsorção de  $Pb^{2+}$ ,  $q_{máx}$ .

As curvas dos modelos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os carvões 1, 2 e 3 são apresentadas nas Figuras 3.7 e 3.8 respectivamente e os resultados dos ajustamentos são apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17 - Parâmetros obtidos pela modelação das isotérmicas de adsorção de  $Pb^{2+}$  com os modelos de Langmuir e Freundlich [159].

Modelo de isotérmica	Parâmetros	Adsorventes		
		Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
Langmuir	$b$ (L $mg^{-1}$ )	0,025	0,142	0,006
	$q_{máx}$ (mg $g^{-1}$ )	2,24	2,34	6,27
	SMQ <sup>a</sup>	9,17	16,9	3,03
	$R^2$	0,232	0,216	0,524
Freundlich	$K_F$ (mg $g^{-1}$ )	0,162	0,673	0,247
	$n$ (adimensional)	2,00	3,74	2,12
	SMQ <sup>a</sup>	9,59	17,65	2,85
	$R^2$	0,196	0,178	0,492

<sup>a</sup> - Soma dos mínimos quadrados

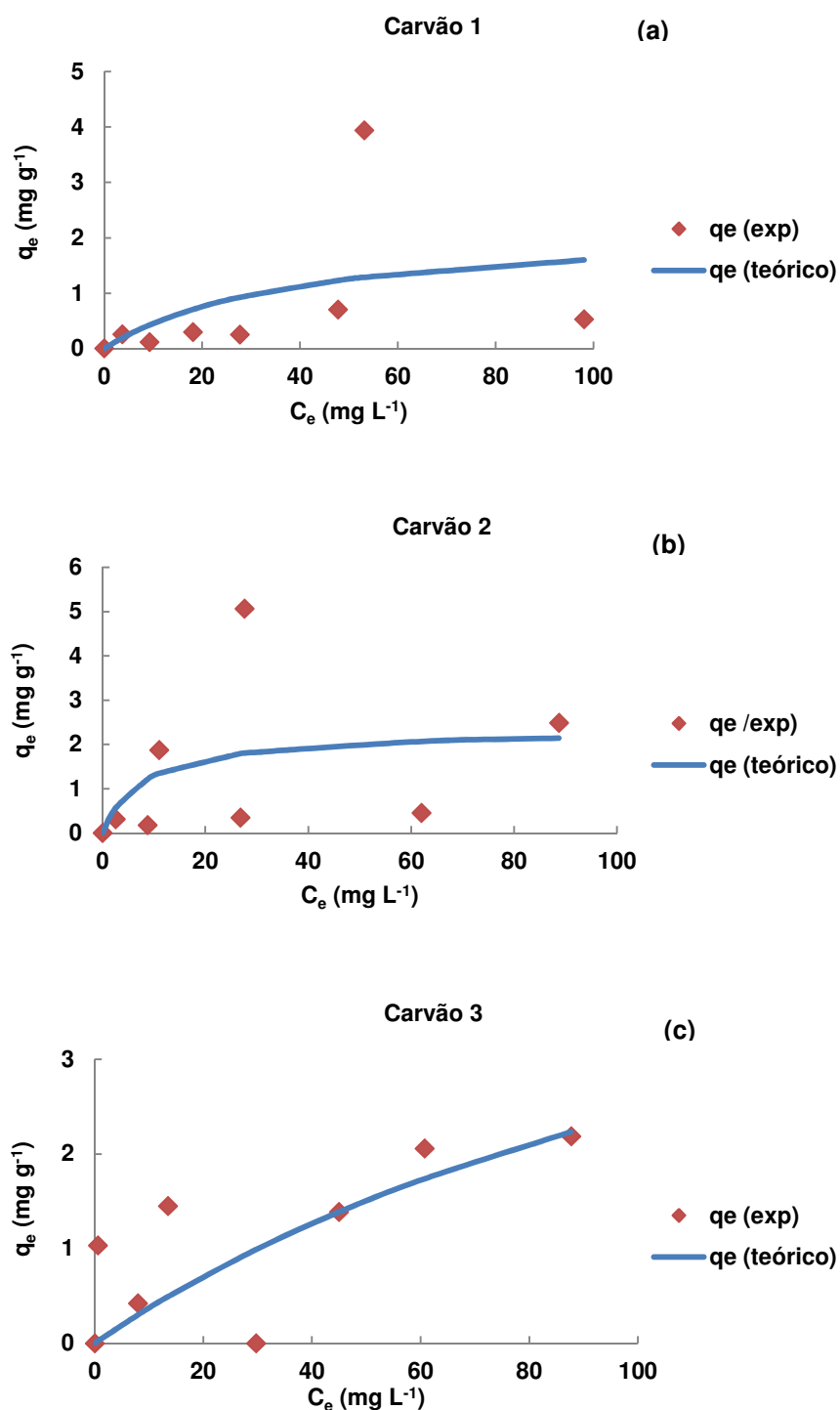


Figura 3.7 - Modelação de Langmuir para a adsorção de  $Pb^{2+}$  pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para diferentes concentrações iniciais de  $Pb^{2+}$  (5-100 mg L<sup>-1</sup>); massa de carvões: 0,2 g; volume da solução : 50 mL; pH inicial: 6,0; tempo de contacto: 48 h [159].

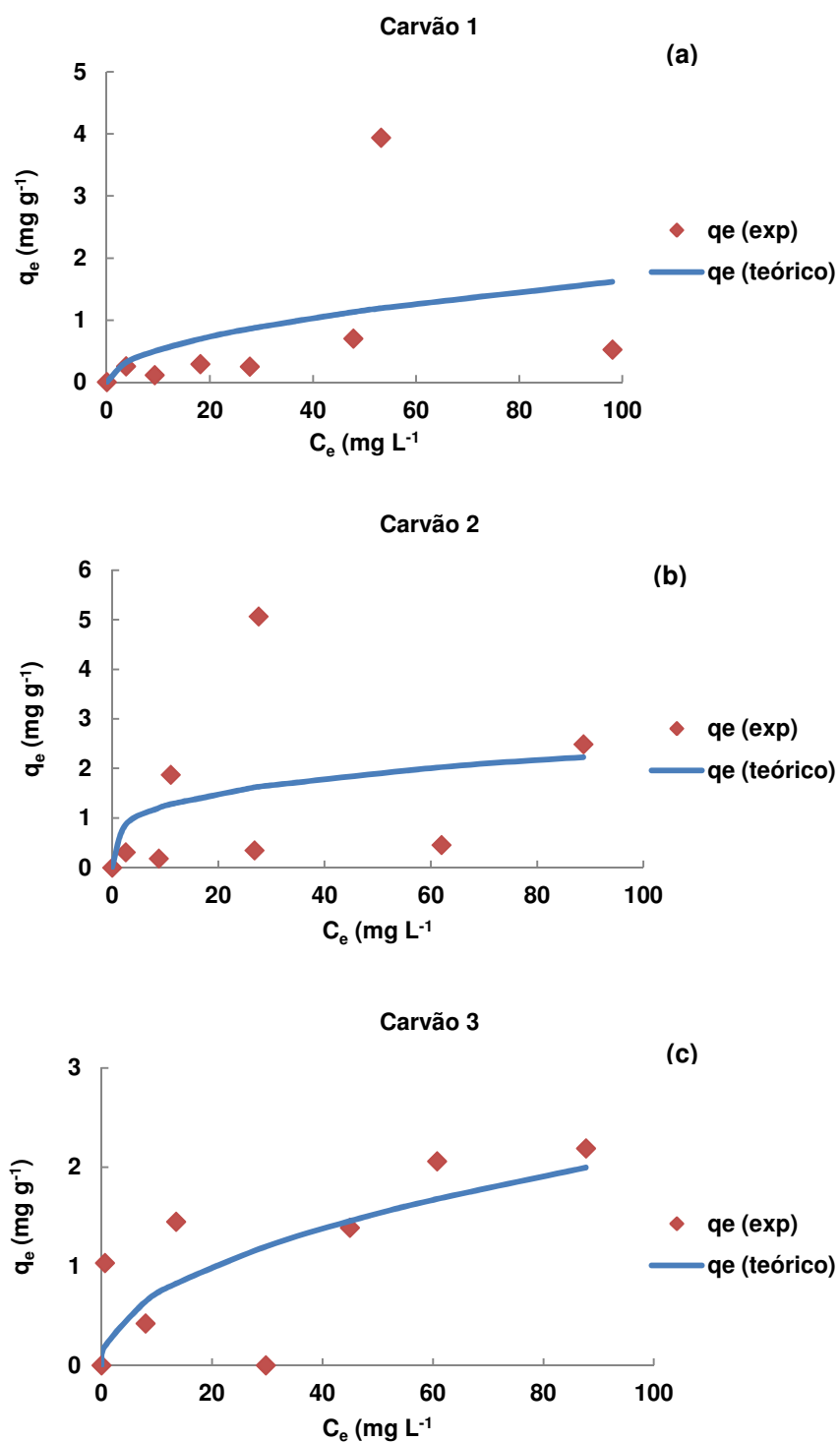


Figura 3.8 - Modelação de Freundlich para a adsorção de  $Pb^{2+}$  pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para diferentes concentrações iniciais de  $Pb^{2+}$  (5-100 mg L<sup>-1</sup>); massa de carvões: 0,2 g; volume da solução: 50 mL; pH inicial:6,0; tempo de contacto: 48 h [159].

Os valores apresentados na Tabela 3.17 mostram que o modelo de Langmuir tem um fraco ajustamento aos dados experimentais para os três carvões, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

Comparando os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  (capacidade máxima de adsorção do metal  $Pb^{2+}$  por monocamada), verifica-se que o carvão 3 apresentou o maior valor de  $q_{m\acute{a}x}$  (6,27 mg g<sup>-1</sup>).

Os menores valores de  $q_{m\acute{a}x}$  foram obtidos para os carvões 1 (2,24 mg g<sup>-1</sup>) e 2 (2,34 mg g<sup>-1</sup>). As diferenças nos valores de  $q_{m\acute{a}x}$  podem ser explicadas pelas diferentes características texturais destes três carvões. O carvão 3 apresentou a maior área superficial ( $S_{BET}$ ) e densidade porosa comparativamente aos outros dois carvões.

Os valores baixos da constante  $b$  (constante de Langmuir) para os três carvões mostram que segundo o modelo de Langmuir, há uma fraca afinidade para a adsorção de iões  $Pb^{2+}$ .

As causas prováveis para a não aplicação do modelo de Langmuir, podem estar relacionadas com o facto dos pressupostos em que o modelo se baseia, não poderem ser assumidos para os materiais em estudo, isto é: (i) os sítios activos podem não possuir todos a mesma energia; (ii) as moléculas adsorvidas podem influenciar a adsorção das outras moléculas da vizinhança; (iii) as moléculas podem ocupar mais do que um sítio activo.

Considerando a heterogeneidade superficial dos três carvões estudados, os pressupostos teóricos do modelo de Langmuir seriam dificilmente satisfeitos, o que foi observado através dos resultados obtidos.

Relativamente ao modelo de Freundlich observa-se que este modelo também tem um fraco ajustamento aos dados experimentais para os três carvões, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

Os valores baixos da constante  $K_F$  observados para os três carvões, demonstram uma baixa capacidade de adsorção. A constante  $n$ , que representa a intensidade de adsorção, indica uma adsorção favorável se  $n > 1$  [183]. Os três carvões, apresentaram valores maiores do que a unidade indicando que os iões  $Pb^{2+}$  são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas.

O pior ajuste deste modelo pode ser atribuído ao facto de a isotérmica de Freundlich não prever a saturação da superfície do adsorvente [22].

Os valores do parâmetro de Langmuir  $q_{m\acute{a}x}$  obtidos neste trabalho são comparados com outros resultados relatados na literatura (Tabela 3.18). Apenas foi feita referência a estudos com carvões resultantes da pirólise de biomassa dado que não foram encontrados estudos para carvões resultantes da pirólise de pneus sem nenhum tratamento.

Foram também apresentados estudos com carvões activados para se estabelecer uma comparação com os resultados obtidos neste estudo.

Tabela 3.18 - Comparação de valores do parâmetro de Langmuir  $q_{m\acute{a}x}$  para a adsorção de chumbo.

Adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	pH	T (°C)	Conc. adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> ) de Pb	Referência
Carvão de madeira de pinheiro	4,13	5	25	10	2-1000	[22]
Carvão de madeira de carvalho	2,62	5	25	10	2-1000	[22]
Carvão de casca de pinheiro	3,00	5	25	10	2-1000	[22]
Carvão de casca de carvalho	13,10	5	25	10	2-1000	[22]
Carvão de resíduos laticínios digeridos por via anaeróbia	248	5	22	2	5-600	[184]
Carvão de beterraba sacarina digerida por via anaeróbia	197	5	22	2	5-600	[184]
Carvão 1	2,24	6	25	4	5-100	Este estudo
Carvão 2	2,34	6	25	4	5-100	Este estudo
Carvão 3	6,27	6	25	4	5-100	Este estudo
Carvão activado de cones de pinheiro	27,53	5	25	2	50-200	[185]
Carvão activado comercial F - 400	30,11	5	25	10	2-1000	[22]
Carvão activado de casca de arroz	13,05	6,7	18	7,5	5-200	[186]

Os resultados encontrados no presente trabalho são similares aos obtidos com carvões de pinheiro e carvalho, mas muito inferiores aos relatos pelos outros resíduos referidos na Tabela 3.18, nomeadamente as fracções sólidas resultantes da digestão anaeróbia de resíduos de laticínios e de beterraba sacarina.

### 3.6.6. Cinéticas de adsorção

A fim de se avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção de iões Pb<sup>2+</sup>, pelos carvões 1, 2 e 3 foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem nas suas formas não lineares.

Os cálculos de modelação das isotérmicas foram realizados de acordo com a metodologia descrita na secção 2.9.6.2.

Os modelos cinéticos foram ajustados aos resultados obtidos no ensaio do estudo do efeito do tempo de contacto (secção 3.6.2.), com o objectivo de se determinar a capacidade máxima de remoção de Pb<sup>2+</sup>.

As curvas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para os carvões 1, 2 e 3 são apresentadas na Figura 3.9 e 3.10, respectivamente. Os resultados dos ajustamentos são apresentados na Tabela 3.19.



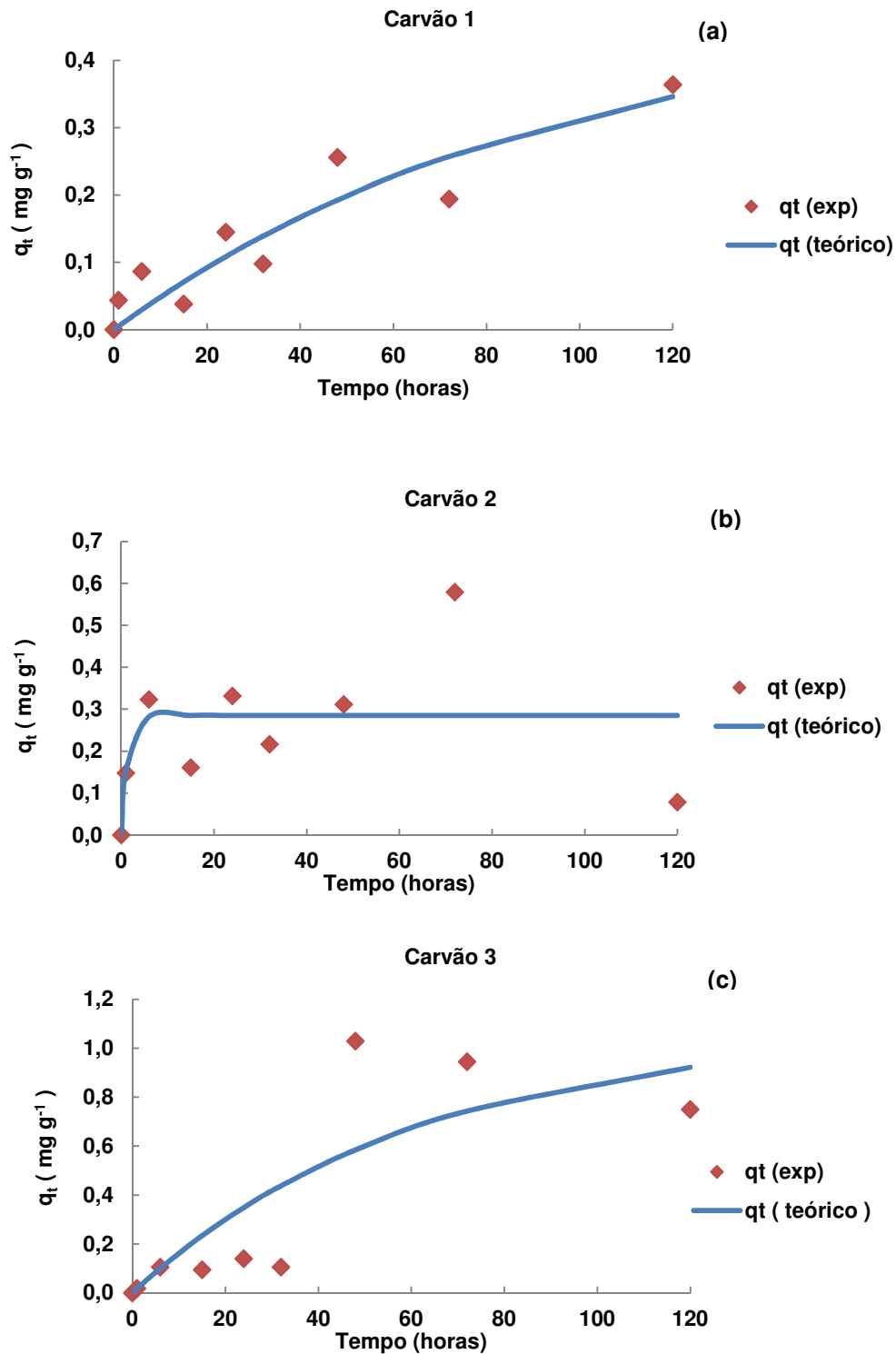


Figura 3.9 - Modelação da cinética de pseudo-primeira ordem para a adsorção de  $Pb^{2+}$  pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c), para diferentes tempos de contacto (1-120 h); Concentração inicial de  $Pb^{2+}$ :  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de carvões: 0,2 g; volume da solução: 50 mL; pH inicial: 6,0 [159].

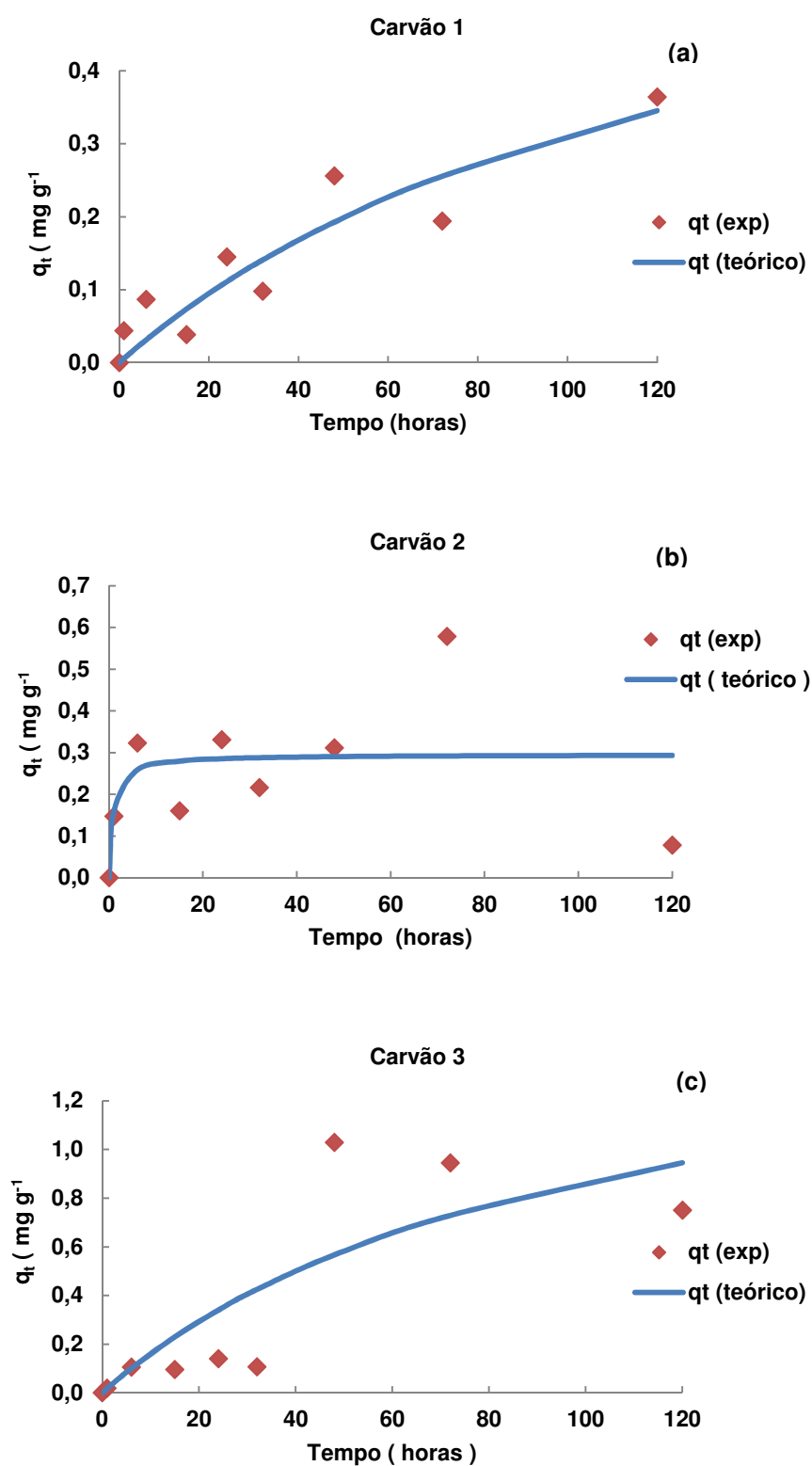


Figura 3.10 - Modelação da cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de  $Pb^{2+}$  pelos carvões 1 (a), 2 (b) e 3 (c), para diferentes tempos de contacto (1-120h); Concentração inicial de  $Pb^{2+}$ : 5 mg L<sup>-1</sup>; massa de carvões: 0,2 g; volume da solução: 50 mL; pH inicial: 6,0 [159].

Tabela 3.19 - Parâmetros cinéticos obtidos, segundo o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons  $Pb^{2+}$  [159].

Modelo cinético	Parâmetros	Adsorventes		
		Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,477	0,285	1,07
	$K_f$ (min <sup>-1</sup> )	0,011	0,766	0,016
	SMQ <sup>a</sup>	0,017	0,154	0,442
	R <sup>2</sup>	0,857	0,343	0,700
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,729	0,296	1,703
	$K_s$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,010	3,91	0,006
	SMQ <sup>a</sup>	0,02	0,154	0,459
	R <sup>2</sup>	0,857	0,340	0,685

<sup>a</sup> - Soma dos mínimos quadrados

Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem têm um fraco ajustamento. No entanto, as modelações aplicadas aos carvões 1 e 3 apresentaram os melhores ajustamentos, indicando que estes modelos poderão explicar, em parte, os mecanismos de adsorção que ocorreram nestes dois carvões.

Comparando os valores de  $q_e$  (quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio) entre os carvões, verifica-se que o carvão 3 apresentou os maiores valores de  $q_e$  para os modelos de pseudo-primeira ordem (1,07 mg g<sup>-1</sup>) e pseudo-segunda ordem (1,703 mg g<sup>-1</sup>). Estes dados podem fornecer a indicação que este carvão apresenta a maior capacidade de adsorção, que também foi confirmado pelos resultados obtidos nos estudos de equilíbrio, apresentados anteriormente.

A influência do tempo de contacto, na cinética de adsorção pode ser observada a partir das curvas apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10. De uma forma geral verifica-se que ocorre um aumento do  $q_t$  (quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$ ), com o aumento do tempo de contacto. Contudo, para o intervalo de tempo estabelecido, observa-se também que ocorreram variações no  $q_t$ , indicando que eventualmente ocorrem fenómenos de adsorção-dessorção.

Relativamente aos valores das constantes cinéticas, o carvão 2 apresentou os maiores valores destas constantes indicando que para este carvão ocorre uma maior taxa de adsorção em relação ao tempo. Considerando a heterogeneidade superficial dos três carvões estudados, é esperado que ocorra mais do que um mecanismo no controlo do processo de adsorção, pelo que os factores limitantes no processo de adsorção, seriam dificilmente satisfeitos apenas pela aplicação de um modelo cinético.

### 3.7. Estudo do mecanismo de adsorção

Como foi indicado anteriormente, os mecanismos envolvidos no processo de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  nestes carvões não foram convenientemente explicados através do estudo das isotérmicas e cinéticas de adsorção. Dado que o carvão 3 foi o adsorvente com melhor desempenho (maior capacidade de adsorção e de eficiência de remoção) na adsorção de chumbo em meio aquoso, decidiu-se estudar em mais pormenor o mecanismo subjacente à adsorção de chumbo por este carvão.

Para tal foi monitorizada a libertação (dessorção) de metais do carvão, após a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , de acordo com a metodologia descrita na secção 2.10.

A análise do filtrado após a adsorção de chumbo mostrou que ocorreu libertação significativa dos catiões,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $8,30 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $24,8 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{K}^+$  ( $4,55 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $6,66 \text{ mg L}^{-1}$ ), perfazendo um total de  $44,31 \text{ mg L}^{-1}$ .

Estes resultados indicam que no processo de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , terá ocorrido troca iónica com alguns dos catiões presentes no adsorvente. Outros mecanismos podem ter ocorrido, nomeadamente adsorção física. A Figura 3.11 apresenta uma representação esquemática dos possíveis mecanismos de adsorção de chumbo no carvão 3.

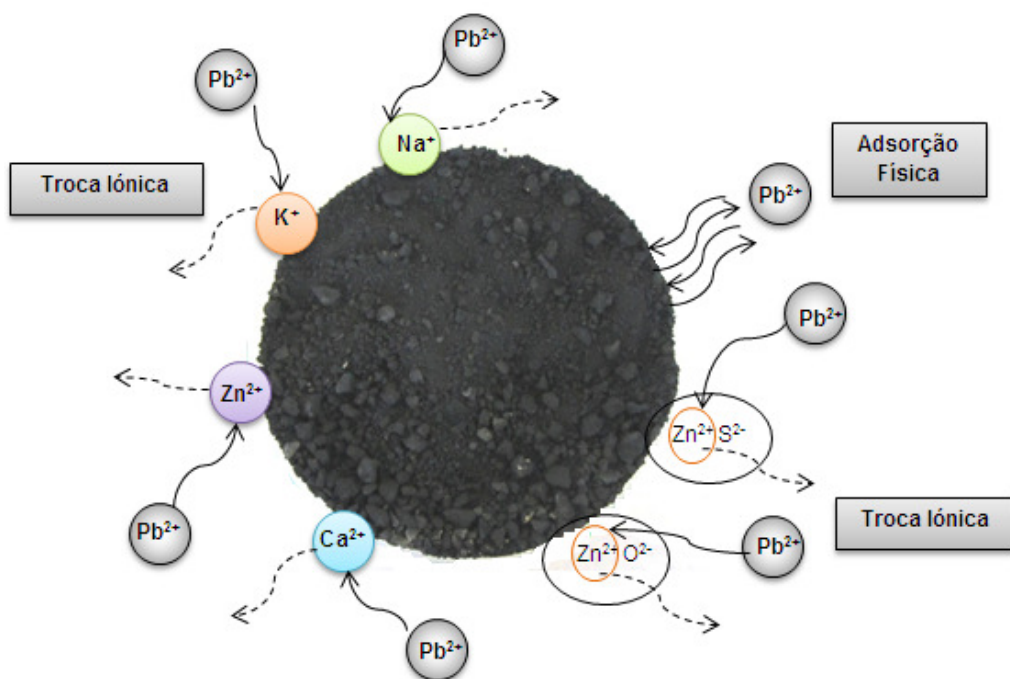


Figura 3.11 - Possíveis mecanismos de adsorção de chumbo no carvão 3 [159].

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na caracterização físico-química e ecotoxicológica dos 3 carvões, permitiram concluir que a composição das misturas de resíduos submetidas a pirólise tiveram uma considerável influência nas características dos carvões resultantes.

Verificou-se que quanto maior foi o teor de pneus nas misturas pirolisadas, mais elevado era o grau de aromaticidade, o grau de hidrofobicidade e o teor de cinzas dos carvões. Por outro lado, a introdução de biomassa de pinho nas misturas submetidas a pirólise aumentou o carácter ácido dos carvões promovendo a mobilidade e libertação de elementos metálicos.

Os três carvões apresentaram áreas superficiais específicas muito baixas. No entanto, é de salientar que não foi realizado nenhum tratamento de activação destes carvões. Os resultados obtidos na caracterização textural dos carvões indicaram que estes eram predominantemente macroporosos. Nos carvões resultantes das misturas com pneus observou-se também algum grau de mesoporosidade.

Os eluatos resultantes de carvões da pirólise de misturas com pinho, apresentaram os teores mais elevados de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Por sua vez, o metal zinco foi quantificado com teores mais elevados nos eluatos resultantes de carvões da pirólise de misturas com pneus.

Os carvões resultantes da pirólise de misturas com biomassa de pinho e plásticos não produziram eluatos ecotóxicos, o que indica que estes carvões têm o potencial de ser utilizados em aplicações ambientais.

Para os carvões resultantes da pirólise de misturas com pneus foi encontrada uma correlação negativa significativa entre o Zn e os  $CE_{50}$  (%), sugerindo que o metal Zn terá sido a causa principal dos níveis de ecotoxicidade dos eluatos desses carvões.

Quando estes carvões foram sujeitos ao tratamento com EDTA dissódico, ocorreu uma diminuição considerável da ecotoxicidade dos eluatos, o que foi consistente com uma diminuição acentuada da quantidade de Zn libertado para os eluatos destes carvões tratados com EDTA.

Pode-se assim concluir que os carvões obtidos a partir da pirólise de misturas de resíduos com pneus deverão ser sujeitos a tratamentos prévios para a remoção de Zn. Alternativamente, caso se considere a utilização destes carvões para aplicações ambientais, especialmente em águas, será adequado que eles sejam utilizados em meios com valores de pH superiores a 6,0, devido ao risco significativo da mobilização de Zn, para valores de pH mais baixos.

Relativamente aos estudos de adsorção de  $Pb^{2+}$ , verificou-se que o pH é uma variável muito importante no processo de adsorção, devendo ser monitorizado para se obter uma eficiência elevada na remoção do metal. Foi também demonstrado que os valores de pH óptimos para a remoção de  $Pb^{2+}$  se situam entre 6 e 7.

Dos três carvões estudados, o carvão que resultou da pirólise de misturas com pneus e plásticos (carvão 3), apresentou a maior percentagem de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  (98,9%), para as seguintes condições: concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$  de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume da solução de 50 mL; pH inicial de 6,0; tempo de contacto de 48 h; massa de carvão 1,5 g. Estes resultados para estas condições experimentais indicam que o carvão 3 apresenta potencialidade para ser aplicado como adsorvente dada a elevada eficiência de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  e porque também se consegue cumprir o valor limite de emissão de chumbo legislado [25].

A aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, e dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, nas suas formas não lineares, aos resultados experimentais apresentaram fracos ajustamentos. Estes modelos apresentam condições específicas para explicar o processo de adsorção, que não são compatíveis com a significativa heterogeneidade apresentada pelos carvões estudados.

O estudo da dessorção de metais do carvão 3 após a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , mostrou que ocorreu libertação de uma concentração significativa de cationes alcalino e alcalinos-terrosos, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , mas também de cationes “pesados”, como o  $\text{Zn}^{2+}$ . Os resultados indicaram que a adsorção, através de troca iónica, terá sido o mecanismo mais importante. No entanto, podem ter ocorrido outros mecanismos, nomeadamente adsorção física.

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que o carvão 3 apresenta o maior potencial para ser aplicado na adsorção de chumbo, dado que foram obtidas percentagens de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  elevadas. No entanto, as condições do meio, como o pH, têm que ser monitorizadas, porque como se referiu anteriormente este parâmetro é muito importante no processo de adsorção e também pode influenciar a mobilização de Zn presente em quantidades significativas neste carvão.

Apesar de não se terem obtido percentagens de remoção de chumbo significativas para os carvões 1 e 2, foi demonstrada a possibilidade da utilização destes sólidos carbonosos como adsorventes, uma vez que mesmo resultando de um processo de pirólise sem nenhum passo de activação subsequente, demonstraram algum potencial para a remoção do chumbo, podendo eventualmente ser aplicados como complemento aos tratamentos convencionais.

## 5. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Estudos complementares destes carvões, podem ser justificados para o contributo do desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, produzidos a partir de resíduos abundantes. Mas, para além dos aspectos estudados neste trabalho, outros merecem também especial atenção, nomeadamente os seguintes

- Estudo da influência da variação da temperatura no processo de adsorção;
- Estudo da capacidade de adsorção destes carvões em efluentes aquosos reais com vista à remoção de chumbo para se avaliar o efeito matriz;
- Estudos para se determinar a capacidade de recuperar o chumbo dos carvões;
- Aplicação da metodologia realizada neste trabalho na remoção de outros metais pesados, comuns em águas residuais, como por exemplo o Cd;
- Aplicação da metodologia realizada neste trabalho na remoção de moléculas volumosas apolares, como por exemplo corantes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos dado que os carvões eram predominantemente macroporosos;
- Realizar estudos adicionais para proporcionar uma desvolatilização/activação dos poros com vista à melhoria das propriedades de adsorção destes carvões.





## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fu, F. e Wang, Q. (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407 – 418;
2. Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V. N. e Senturk, M. S. (2009), Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.), *Chemical Engineering Journal*, 153, 62–69;
3. Sud, D., Mahajan, G. e Kaur, M. P. (2008), Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017 – 6027;
4. Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L. e Buyukgungor, H. (2007), The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters, *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 98-102;
5. Cheng, H. e Hu, Y. (2010), Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review, *Environmental Pollution*, 158, 1134–1146;
6. Ngah, W.S.W. e Hanafiah, M.A.K.M. (2008), Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*, 99, 3935–3948;
7. Volesky, B. (2001), Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203–216;
8. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. e Adrian, D.D. (1999), A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals : A review, *Water Research*, 33, 2469- 2479;
9. Bhatnaga, A. e Sillanpää, M. (2010), Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296;
10. Mota, J.P., Lyubchik, S. (2008). *Recent advances in adsorption processes for environmental protection and security*, Springer;
11. Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A.M., Gulyurtlu, I. e Cabrita, I. (2009), Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 392–398;
12. Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. e Lapa, N. (2009), Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes, *Clean Technologies Environmental Policy*, 11, 115–122;
13. Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C. e Yanik, J. (2010), Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, *Fuel*, 89, 1911–1918;
14. Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L. e Weber, J.V. (2002), Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, 15–28;
15. Srivastava, N.K. e Majumder, C.B. (2008), Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 1–8;
16. Mustafa, T. (2003), Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, 80, 119–123;
17. Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I. e Shah, A. (2008), Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake, *Chemosphere*, 70, 1845–1856;

18. Barakat, M.A. (2011), New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361–377;
19. Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y. e Liu, J. (2011), Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-54;
20. DECISÃO Nº 2455/2001/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 20 de Novembro de 2001, que estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Directiva altera a Directiva 2000/60/CE, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*;
21. Jorgensen, Sven, E. (2010). *Ecotoxicology - A Derivate of Encyclopedia of Ecology*, Academic Press.
22. Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. e Gong, H. (2007), Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 57–73;
23. Pizzol, M., Thomsen, M. e Andersen, M.S. (2010), Long-term human exposure to lead from different media and intake pathways, *Science of the Total Environment*, 408, 5478–5488;
24. Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M. e Gürü, M. (2008), Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal, *Bioresource Technology*, 99, 8691–8698;
25. Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. *MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A Nº 176 — 1-8-1998*;
26. Junttner, K., Galla, U. e Schmieder, H. (2000), Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, 45, 2575–2594;
27. Janssen, L.J.J. e Koene, L. (2002), The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chemical Engineering Journal*, 85, 137–146;
28. DIRECTIVA 2008/32/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 11 de Março de 2008;
29. Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X. e Matis, K.A. (2004), Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochemistry*, 39, 909–916;
30. Tua, Y.J., Chang, C.K., Youa, C.H. e Wang, S.L. (2012), Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process, *Journal of Hazardous Materials*, 209– 210, 379– 384;
31. Ramalho, R. S. (1983). *Introduction to wastewater treatment processes*, Academic Press;
32. Figueiredo, J.L. Ribeiro, F. R. (1987). *Catálise heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian;
33. Klobes, P., Meyer, K., Munro, R.G. (2006), *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, National Institute of Standards and Technology - Special Publication 960-17;
34. Montanher, S.F., Oliveira, E.A. e Rollemberg, M.C. (2007), Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions, em: *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova York: Nova Science Publishers, 51-78;
35. Sing, K. S. W. (1982), *IUPAC – Reporting physisorption data for gas/ solid systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, *Pure & Applied Chemistry*, 54, 2201-2218;
36. Ruthven, Douglas M. (1984) *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons;
37. Cooney, David O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis Publishers;
38. Bohumil, V. (2007), Biosorption and me: A review, *Water Research*, 41, 4017-4029;
39. Kumar, K.V. e Sivanesan, S. (2007), Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments*, 72, 130-133;

40. Chaker, N.M. (2008), Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 207–212;
41. Foo, K.Y. e Hameed, B.H. (2010), Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10;
42. Mazlum, S., Mazlum, N., Kilic, M., Keskin, M.E. e Karakaya, H. (2009), A critical study on the efficacy of kinetic sorption modeling to elucidate the effective removal pathways, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Engineering Aspects*, 337, 185–193;
43. Ncibi, M.C. (2008), Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 207–212;
44. Kul, A.R. e Koyuncu, H. (2010), Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 332–339;
45. Gupta, S.S. e Bhattacharyya, K.G. (2011), Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 39–58;
46. Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. e Zhang, Q. (2009), Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5), 716-724;
47. Mao, J., Won, S.W., Vijayaraghavan, K e Yun, W.S. (2010), Immobilized citric acid-treated bacterial biosorbents for the removal of cationic pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 162, 662–668;
48. Ho, Y.S. e McKay, G. (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465;
49. Yadanaparthi, S.K.R., Graybill, D., Wandruszka, R.V. e Sai, Y. (2009), Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1–15;
50. Raveendran, K. e Ganesh, A. (1998), Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char, 77, 769-781;
51. Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanculescu, M. e Liu, D. (2001), Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 813–824;
52. Edward, L.K.M., Cheung, W.H. e McKay, G. (2010), Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 151–158;
53. Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M.V., Callén, M.S., Aranda, A. e Mastral, A.M. (2006), The application of thermal processes to valorise waste tyre, *Fuel Processing Technology*, 87, 143 – 147;
54. López, G., Olazar, M., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G. e Bilbao, J. (2009), Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 539–543;
55. Marco, I., Caballero, B., Torres, A., Laresgoiti, M.F., Chomón, M.J. e Cabrero, M.A. (2002), Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 817-824;
56. Torrado, C.T., Franco, M.A., González, C.F., Domínguez, M.A. e Serrano, V.G. (2011), Development of adsorbents from used tire rubber Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution, *Fuel Processing Technology*, 92, 206–212;
57. Manchón-Vizuet, E., Macías-García, A., Nadal Gisbert, A., Fernández-González, C. e Gómez-Serrano, V. (2004), Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, 35–41;
58. Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Macías-García, A. e Gómez-Serrano, V. (2008), Uptake of lead by carbonaceous adsorbents developed from tire rubber, *Adsorption*, 14, 591–600;

59. Quek, A. e Balasubramanian, R. (2011), Preparation and characterization of low energy post-pyrolysis oxygenated tire char, *Chemical Engineering Journal*, 170, 194–201;
60. Gunasekara, A.S., Donovan, J.A. e Xing, B. (2000), Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water, *Chemosphere*, 41, 1155-1160;
61. Lian, F., Huang, F., Chen, W., Xing, B. e Zhu, L. (2011), Sorption of apolar and polar organic contaminants by waste tire rubber and its chars in single- and bi-solute systems, *Environmental Pollution*, 159, 850- 857;
62. Tanthapanichakoon, W., Ariyadejwanich, P., Japthong, P., Nakagawa, K., Mukai, S.R. e Tamon, H. (2005), Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires, *Water Research*, 39, 1347–1353;
63. Rozada, F., Otero, M., Morán, A. e García, A.I. (2005), Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 181–191;
64. Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. e Nayak, A. (2011), Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire., *Water Research*, 45, 4047 – 4055;
65. Gupta, V.K., Ganjali, M.R., Nayak, A., Bhushan, B. e Agarwal, S. (2012), Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire, *Chemical Engineering Journal*, 197, 330–342;
66. Saleh, T.A., Gupta, V.K. e Al-Saadi, A.A. (2013), Adsorption of lead ions from aqueous solution using porous carbon derived from rubber tires: Experimental and computational study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 264-269;
67. Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M. e Lu, M.G.Q. (2001), Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 84, 95–105;
68. Calisir, F., Roman, F.R., Alamo, L., Perales, O., Arocha, M.A. e Akman, S. (2009), Removal of Cu (II) from aqueous solutions by recycled tire rubber, *Desalination*, 29, 515–518;
69. Alexandre-Franco, M., Fernández-González, M., Alfaro-Domínguez, M. e Gómez-Serrano, V. (2011), Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber, *Journal of Environmental Management*, 92, 2193-2200;
70. Skodras, G., Diamantopoulou, I., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G. e Sakellariopoulos, G.P. (2007), Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires: A review, *Fuel Processing Technology*, 88, 749–758;
71. Liu, Z., Zhang, F.S. e Wu, J. (2010), Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment, *Fuel*, 8, 510–514;
72. Chen, B., Zhou, D. e Lizhong, Z. (2008), Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures, *Environmental Science Technology*, 42, 5137–5143;
73. Zhou, Z., Shi, D., Qiu, Y. e Sheng, G.D. (2010), Sorptive domains of pine chars as probed by benzene and nitrobenzene, *Environmental Pollution Volume*, 158, 201–206;
74. Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Fonseca, I. e Lopes, H. (2012), Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures, *Journal of Hazardous Materials*, 219–220, 196–202;
75. Fernández, A.M., Barriocanal, C. e Alvarez, R. (2012), Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, 203 -204, 236-243;

76. PlasticsEurope - Association of Plastic Manufacturers in Europe. Plastics – the Facts 2012. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011, disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?FolID=2>;
77. APIP - Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos, disponível em: <http://www.apip.pt/Estatisticas.aspx>;
78. Shah, S.H, Khan, S.M., Raja, I.A., Mahmood, Q., Bhatti, Z.A., Khan, J., Farooq, A., Rashid, N. e Wu, D. (2010), Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 15–20;
79. Achilas, D.S. e Karayannidis, G.P. (2004), The chemical recycling of pet in the framework of sustainable development, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 4, 385–396;
80. ETRma - European Tyre and Rubber Manufacturer's Association, Annual Report 2011/2012, disponível em : <http://www.etrma.org/>;
81. Valorpneu Indicadores, (2011), disponível em: <http://www.valorpneu.pt/>;
82. ETRMA – European Tyre and Rubber Manufacturer's Association, End of life tyres - A valuable resource with growing potential (2011), disponível em: <http://www.etrma.org/>;
83. ETRma – European Tyre and Rubber Manufacturer's Association, MATERIAL RECOVERY, disponível em: <http://www.etrma.org/>;
84. EEA Report No 7, How much bioenergy can Europe produce without harming the environment? *European Environment Agency* 2006, disponível em: <http://www.eea.europa.eu/>;
85. Retternmaier, N., Schorb, A., Koppen, S. e Others (2010), Status of Biomass Resource Assessments - Version 3, *Biomass Energy Europe*, disponível em: <http://www.eu-bee.com/>;
86. AEBIOM - European Biomass Association, bioenergy outlook - statistical report (2012), disponível em: <http://www.aebiom.org/>.
87. Portal do ambiente e do cidadão, Sobre a importância das florestas, disponível em: <http://ambiente.maiadigital.pt>;
88. Direcção Nacional de Gestão Florestal. 5.º Inventário Florestal Nacional - Apresentação do Relatório Final, ICNF - *Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas* (2010), disponível em: <http://www.icnf.pt/portal>;
89. Revista Portugal global (by AICEP) - Recursos florestais e energias limpas (2012), disponível em: <http://www.portugalglobal.pt/PT/Paginas/home.aspx>.
90. Quercus - Centro de Informação de Resíduos, *Relatório sobre escoamento de composto (municípios e floresta)* 2007, disponível em: <http://residuos.quercus.pt/scid/subquercus/defaultarticleViewOne.asp?categorySiteID=394&articleSiteID=909>;
91. Little, A.D., International Inc. e Tecniveste (1985). *Resíduos florestais para produção de energia em Portugal*. Direcção-Geral de Energia, Lisboa;
92. Mateus, T., O potencial energético da floresta portuguesa: análise do potencial energético disponível para as centras termoelectricas a biomassa florestal lançadas a concurso (2007), disponível em: <http://urano.guarda.pt/gudi/nerga/Biomassa/potencial.pdf>;
93. Campilho, P. (2010). *Avaliação do potencial nacional para o aproveitamento de biomassa florestal para fins energéticos*, Dissertação de mestrado em Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;

94. Marques, J. (2009). *Viabilidade de incorporação de resíduos florestais e agrícolas para produção de pellets*, Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro;
95. DIRECTIVA 1999/31/CE DO CONSELHO de 26 Abril de 1999 relativa à disposição de resíduos em aterro;
96. DIRECTIVA 2000/76/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 4 de Dezembro de 2000 relativa à incineração de resíduos;
97. DIRECTIVA 2008/98/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas;
98. Lopez-Uribebarrenechea, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F. e Adrados, A. (2012), Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 54–62;
99. Ayhan, D. (2004), Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 97–102;
100. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. e Cabrita, I. (1999), Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 39–55;
101. Boxiong, S., Chunfei, W., Cai, L., Binbin, G. e Rui, W. (2007), Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products, *Journal Analysis Applied Pyrolysis*, 78, 243–249;
102. Aho, A., DeMartini, N., Pranovich, A., Krogell, J., Kumar, N., Eränen, K., Holmbom, B., Salmi, T., Hupa, M. e Murzin, D.Y. (2013), Pyrolysis of pine and gasification of pine chars – Influence of organically bound metals, *Bioresource Technology*, 128, 22–29;
103. Wang, Z., Wang, F., Cao, J. e Wang, J. (2010), Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst, *Fuel Processing Technology*, 91, 942–950;
104. Font, R., Conesa, J.A., Moltó, J. e Munõz, M. (2009), Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones, *Journal Analysis Applied Pyrolysis*, 85, 276–286;
105. Cheung, K.W., Lee, K.L., Lam, K.L., Chan, T.Y., Lee, C.W. e Hui, C.W. (2011), Operation strategy for multi-stage pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 165–182;
106. Akhtar, J., Amin, N.A.S. (2012), A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5101–5109;
107. Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E. e Lehmann, J. (2009), Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 3, 547–562;
108. Vamvuka, D. (2011), Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes - An overview, *International Journal of Energy Research*, 35, 835–862;
109. Sharna. V.K., Micarrini, M., Fortuna, F., Cognini, F. e Cornacchia, G. (1998), Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment: A review, *Energy Conversion and management*, 39, 511–528;
110. Velghea, I., Carleerb, R., Ypermanb, J. e Schreursa, S. (2011), Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 366–375;
111. Bridgwater, A.V. (2003), Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal Volume*, 91, 87–102;
112. Buah, W.K., Cunliffe, A.M. e Williams, P.T. (2007), Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste, *Institution of Chemical Engineers*, 85, 450–457;

113. Goyal, H.B., Seal, D. e Saxena, R.C. (2008), Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504–517;
114. Apaydin-Varol, E. e Pütün, A.E. (2012), Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29–36;
115. Wang, D., Yuan, W. e Ji, W. (2011), Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning, *Applied Energy*, 88, 1656–1663;
116. Zhang, C., Liang, X. e Liu, S. (2011), Hydrogen production by catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt catalysts supported on pyrolytic waste tire char, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8902–8907;
117. Chen, B. e Yuan, M. (2011), Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar, *Journal of Soils and Sediments*, 11, 62–71;
118. Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T. e Wartelle, L.H. (2010), Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter, *Chemosphere*, 80, 935–940;
119. Griessacher, T., Antrekowitsch, J. e Steinlechner, S. (2012), Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling, *Biomass and Bioenergy*, 39, 139–146;
120. Kantarelis, E., Liu, J., Yang, W. e Blasiak, W. (2010), Sustainable Valorization of Bamboo via High-Temperature Steam Pyrolysis for Energy Production and Added Value Materials, *Energy Fuels*, 24, 6142–6150;
121. Stals, M., Vandewijngaarden, J., Wróbel-Iwaniec, I., Gryglewicz, G., Carleer, R., Schreurs, S. e Yperman, J. (2013), Characterization of activated carbons derived from short rotation hardwood pyrolysis char, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 199–208;
122. Bernardo, M. (2011). *Physico-chemical characterization of chars produced in the co-pyrolysis of wastes and possible routes of valorization*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre submetida pela Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa
123. Bernardo, M., Gonçalves, M., Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. e Pinto, F. (2012), Characterization of chars produced in the co-pyrolysis of different wastes: Decontamination study, *Journal of Hazardous Materials*, 207–208, 28–35;
124. Bernardo, M.S., Lapa, N., Barbosa, R., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F. e Gulyurtlub, I. (2009), Chemical and ecotoxicological characterization of solid residues produced during the co-pyrolysis of plastics and pine biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 309–317;
125. Kaminsky, W., Schlesselmann, B. e Simon, C. (1995), Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32, 19–27;
126. Williams, E.A. e Williams, P.T. (1997), Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41, 347–363;
127. Williams, P.T. e Slaney, E. (2007), Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures, *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 754–769;
128. López, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F. e Adrados, A. (2010), Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition, *Waste Management*, 30, 620–627;
129. Costa, P. (2006). *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*. Tese apresentada para a obtenção do grau de Doutor submetida pela Faculdade de Ciências e Tecnologia-Universidade Nova de Lisboa;
130. Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F.J., Ceamanos, J. e García-Bacaicoa, P. (2005), Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained, *Journal Analysis and Applied. Pyrolysis*, 74, 245–253;

131. Aydın, H. e İlkılıç, C. (2012), Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods, *Fuel*, 102, 605–612;
132. Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A. e Chomón, M.J. (2004), Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis, *Journal Analysis and Applied Pyrolysis*, 71, 917–934;
133. Barbooti, M.M., Mohamed, T.J., Hussain, A.A. e Abas, F.O. (2004), Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere, *Journal Analysis and Applied Pyrolysis*, 72, 165–170;
134. González, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L. (2001), Rodríguez, J.J., Pyrolysis of automobile tyre waste, Influence of operating variables and kinetics study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 667–683;
135. Kim, K.H., Kim, J.W., Cho, T.S. e Choi, J.W. (2012), Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), *Bioresource Technology*, 118, 158–162;
136. Puy, N., Murillo, R., Navarro, M.V., López, J.M., Rieradevall, J., Fowler, G., Aranguren, I., García, T., Bartolí, J. e Mastral, A.M. (2011), Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor, *Waste Management*, 31, 1339–1349;
137. DeSisto, W.J., Hill, N., Beis, S.H., Mukkamala, S., Joseph, J., Baker, C., Ong, T.H., Stemmler, E.A., Wheeler, M.C., Frederick, B.G. e Heiningen, A.V. (2010), Fast Pyrolysis of Pine Sawdust in a Fluidized-Bed Reactor, *Energy Fuels*, 24, 2642–2651;
138. Miranda, M. (2009). *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor submetida pela à Universidade de Aveiro.
139. Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Barbosa, R., Mendes, B., Pinto, F. e Gulyurtlu, I. (2010), Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes, *Waste Management*, 30, 628–635;
140. Paradela, F. (2007). *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre submetida pela Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa;
141. U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *METHOD 3540C, SOXHLET EXTRACTION - Dezembro, 1996, disponível em:*  
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>;
142. Annual Book of ASTM Standards, vol., 05.06 ASTM D5373 – *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*, American Society for Testing and Materials, 2002;
143. Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.06. ASTM D4239 – *Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods*, American Society for Testing and Materials, 2002;
144. ISO/TS 21268-2, *Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter*, Internacional Organization for Standardization, 2007;
145. ISO 11348-3, *Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (Luminescent bacteria test) Part 3: Method using freeze-dried bacteria*, 2007, Norma Europeia;
146. Persoone G, Goyvaerts M, Janssen C, De Coen W, Vangheluwe M. (1993), *Cost-effective acute hazard monitoring of polluted waters and waste dumps with the aid of Toxkits.*, Final Report for Commission of the European Communities, Contract ACE 89/BE 2/D3, Brussels, Belgium;



147. French Ministry of Environment/Directorate for Prevention Pollution and Risk Control/Products and Division of Wastes (1998), *Proposal for a Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity*, Paris;
148. Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J. e Oliveira, J.F.S. (2002), Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes, *Waste Management*, 22, 583–593;
149. Directiva 91/689/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa aos resíduos perigosos;
150. Chang, S.H., Wei, Y.L. e Paul, W.H. (2007), Zinc species distribution in EDTA-extract residues of zinc-contaminated soil, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156–158, 220–223;
151. Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z. e Zhang, T. (2009), The study of operating variables in soil washing with EDTA, *Environmental Pollution*, 157, 229–236;
152. Finzgar, N. e Lestan, D. (2007), Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA, *Chemosphere*, 66, 824–832;
153. Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L. e Baraud, F. (2012), Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments, *Journal of Geochemical Exploration*, 116–117, 51–59;
154. Hong, K.J., Tokunaga, S. e Kajiuchi, T. (2000), Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents, *Journal of Hazardous Materials*, 75, 57–73;
155. Gheju, M., Pode, R. e Manea, F. (2011), Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids, *Hydrometallurgy*, 108, 115–121;
156. Ohki, A., Nakajima, T., Yamashita, H., Iwashita, A. e Takanashi, H. (2004), Leaching of various metals from coal into aqueous solutions containing an acid or a chelating agent, *Fuel Processing Technology*, 85, 1089–1102;
157. Manual, Unicam AAS Methods, *Issue 2*, 1999;
158. Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F. e Lopes, H. (2013), Leaching behavior and ecotoxicity evaluation of chars from the pyrolysis of forestry biomass and polymeric materials, *Submetido chemosphere*;
159. Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Lopes, H. e Fonseca, I. (2013), Removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis, *Submetido, Journal of colloid and interface science*;
160. Manchón-Vizuet, E., Macías-García, A., Nadal Gisbert, A., Fernández-González, C. e Gómez-Serrano, V. (2005), Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 119, 231–238;
161. Shrestha, G., Traina, S. J. e Swanston, C.W. (2010), Black Carbon's Properties and Role in the Environment: A Comprehensive Review, *Sustainability*, 2, 294–320;
162. Mukherjee, A., Zimmerman, A.R. e Harris, W. (2011), Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars, *Geoderma*, 163, 247–255;
163. Chilton Ng, Losso, J.N., Marshall, W. e Rao, R.M. (2002), Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin, *Bioresource Technology*, 84, 177–185;
164. Zhang, M. (2011), Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost., *Chemical Engineering Journal*, 172, 361–368.
165. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R. (2012), Relative distribution of  $Pb^{2+}$  sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water Research*, 46, 854 – 862;

166. Lewis, A.E. (2010), Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy*, 104, 222–234;
167. Hwang, I.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Sasaki, Y. e Tanaami, K. (2007), Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling, *Waste Management*, 27, 1155–1166;
168. Hwang, I.H. e Matsuto, T. (2008), Evaluation of carbonization as a thermal pretreatment method for landfilling by column leaching tests, *Waste Management*, 28, 3–14;
169. Shettlemore, M.G. e Bundy, K.J. (1999), Toxicity measurement of orthopedic implant alloy degradation products using a bioluminescent bacterial assay, *Journal of Biomedical Materials Research*, 45, 395–403;
170. Doshi, R., Braida, W., Christodoulatos, C., Wazne, M. e O'Connor, G. (2008), Nano-aluminum: Transport through sand columns and environmental effects on plants and soil communities, *Environmental Research*, 106, 296–303;
171. Jennings, V.L.K., Rayner-Brandes, M.H. e Bird, D. J. (2001), Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems, *Water Research*, 35, 3448–3456;
172. Ren, S. e Frymier, P.D. (2005), Toxicity of metals and organic chemicals evaluated with bioluminescence assays, *Chemosphere*, 58, 543–550;
173. Zhang, W., Huang, H., Tan, F., Wang, H. e Qiu, R. (2010), Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 369–376;
174. Tsang, D.S.W., Zhang, W. e Lo, I.M.C. (2007), Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils, *Chemosphere*, 68, 234–243;
175. Kim, C., Lee, Y. e Ong, S.K. (2003), Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, 51, 845–853;
176. Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B. e Modise, S.J. (2010), Biosorption of copper(II) and lead(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder, *Journal of Environmental Management*, 91, 1674–1685;
177. Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.K., Sjöberg, S. e Wanner, H. (2009), Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , systems (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 81, 2425–2476;
178. Chowdhury, S. e Saha, P. (2010), Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 164, 168–177;
179. Machida, M., Yamazaki, R., Aikawa, M. e Tatsumoto, H. (2005), Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 46, 88–94;
180. Sarı, A. e Tuzen, M. (2008), Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 448–454;
181. Saeed, A., Akhter, M.W. e Iqbal, M. (2005), Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Separation and Purification Technology*, 45, 25–31;
182. Karthikeyan, S., Balasubramanian, R. e Iyer, C.S.P. (2007), Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 98, 452–455;

183. Benyoucef, S. e Amrani, M. (2011), Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent, *Desalination*, 275, 231-236;
184. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P. e Cao, X. (2012), Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresource Technology*, 110, 50–56.
185. Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, M., Zarubica, A. e Randelović, M. (2011), Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination*, 276, 53–59.
186. Imamoglu, M. e Tekir, O. (2008), Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, 228, 108–113.